



Cusman Maurício
Martins de Jesus

Permeação de Gases Puros em Membranas de AM-3.



**Cusman Maurício
Martins de Jesus**

Permeação de Gases Puros em Membranas de AM-3.

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Carlos Manuel Santos Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e da Doutora Patrícia Ferreira Lito, pós-doutoranda do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Professor José Joaquim Costa Cruz Pinto

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor João Manuel do Paço Quesado Delgado

Investigador Auxiliar da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Doutora Patrícia Ferreira Lito

Pós-doutoranda do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Carlos Manuel Santos da Silva

Professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Quero agradecer por toda a confiança, conhecimento, paciência e amizade ao meu Orientador Doutor Carlos Manuel Santos da Silva e à minha Co-orientadora Doutora Patrícia Ferreira Lito.

O apoio e companheirismo dado por todos os meus amigos presentes no grupo de trabalho, Ana Sofia, Ana Luísa, Bruno Antunes, Bruno Figueiredo, Cláudia Passos, Eduardo Oliveira, Sandra Silva, Simão Cardoso, Raquel Vaz, Rui Silva e o Doutor Avelino Freitas, mas também a todos os que tiveram ao meu lado durante todos os outros anos.

Um grande Obrigado à minha família por compreenderem esta minha vontade de estudar, por toda a paciência durante os momentos menos bons e a Deus que nunca me abandonou.

palavras-chave

Membranas inorgânicas, Titanossilicatos, AM-3, caracterização, permeação, mecanismos de transporte, modelação.

resumo

Com o intuito de diminuir custos de produção e viabilizar ou aumentar a eficiência de separações, as membranas têm sido alvo de grande investigação nos últimos tempos. As membranas inorgânicas apresentam várias vantagens em relação às poliméricas, entre elas uma maior estabilidade térmica, química e mecânica. Na Universidade de Aveiro têm sido sintetizadas várias membranas inorgânicas microporosas de titanossilicatos como o AM-3. Este trabalho teve como principal objectivo a caracterização dinâmica destas membranas, por ensaios de permeabilidade, para identificar os mecanismos presentes durante a permeação e se poder associá-los à existência ou não de defeitos. Para tal, fez-se permear diferentes gases puros (He, N₂, CO₂, O₂) pela membrana a temperatura fixa e a temperatura programada. Observando os resultados obtidos para o ensaio a temperatura fixa, concluiu-se que as membranas AM-3-1 e AM-3-2 exibem valores típicos de permeância de membranas microporosas. Observando a linearidade do fluxo em função da pressão, a existência de macroporos é pouco significativa. Para todos os ensaios a temperatura programada observou-se que o principal mecanismo de transporte é o de difusão gasosa activada, o que evidencia a importância da fracção microporosa das duas membranas estudadas. Ajustaram-se os parâmetros dos modelos de transporte aos pontos experimentais, sendo que a combinação da difusão gasosa activada, de Knudsen e o escoamento viscoso correlaciona bem os dados. Na separação gasosa de uma mistura N₂/CO₂ com a membrana AM-3-2, não foi observada uma separação eficaz ($\alpha_{N_2,CO_2}=1.17$).

keywords

Inorganic Membranes, Titanosilicates, AM-3, Characterization, Permeation, Transport Mechanisms, Modeling.

abstract

In order to reduce production costs and to make viable or increase the separation efficiency and decrease energy consumption, membranes have been the target of intense investigation in recent days. Inorganic membranes present several advantages in relation to the polymeric ones: a huge thermal, chemical and mechanical stability. Several titanosilicates microporous membranes have been synthesized in the University of Aveiro like AM-3. The main objective of this work is the dynamic characterization of these membranes, by permeability tests, to identify the mechanisms presented during the permeation and to detect the existence or not of defects. To this end, different pure gases (He, N₂, CO₂, O₂) were studied in the membrane at fixed and at programmed temperature. Analyzing the obtained results for the fixed temperature test, it was concluded that AM-3-1 and AM-3-2 membranes show typical values of permeances in microporous membranes. Verifying the linearity of the flux as function of pressure, the existence of macroporous is not significant. For all programmed temperature tests it was observed that the main transport mechanism is the activated gaseous diffusion, what shows the microporous fraction importance of the two studied membranes. The transport parameters of the models were fitted to experimental points; the combination of gaseous diffusion, Knudsen and the viscous flow correlates well the experimental data. The separation of the mixture N₂/CO₂ with AM-3-2 membrane was not sufficiently effective ($\alpha_{N_2,CO_2}=1.17$).

Índice

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas.....	vi
Nomenclatura	vii
I. - Introdução.....	1
II. - Fundamentos Teóricos.....	3
III. - Membranas Inorgânicas.....	9
III.1 - Zeólitos.....	10
III.2 - Titanossilicatos e Membrana de AM-3.....	11
III.3 - Defeitos nas membranas microporosas.....	12
III.4 - Caracterização de membranas inorgânicas	13
IV. - Mecanismos de Transporte	14
IV.1 - Permeação de um gás puro em materiais macro e mesoporosos.....	14
IV.1.1 - Regime viscoso.....	15
IV.1.2 - Regime de Knudsen	16
IV.2 - Permeação de um gás puro em materiais microporosos.....	17
IV.2.1 - Difusão superficial.....	18
IV.2.1.1 - Isotérmica de Langmuir	19
IV.2.1.2 - Isotérmica de Henry	19
IV.2.2 - Difusão gasosa activada	20
IV.3 - Difusão multicomponente.....	21
IV.4 - Permeância de um gás puro a temperatura programada	23
IV.5 - Permeância de um gás puro a temperatura fixa.....	24
V. - Parte experimental	26
V.1 - Instalação experimental.....	26
V.2 - Ensaio efectuados.....	29
VI. - Resultados	33
VI.1 - Permeação a temperatura fixa	34

VI.1.1 - Membrana AM-3-2	34
VI.1.2 - Membrana AM-3-1	35
VI.2 - Permeação a temperatura programada.....	37
VI.2.1 - Membrana de AM-3-2	37
VI.2.2 - Membrana de AM-3-1	41
VI.3 - Resultados da Modelação	42
VI.3.1 - Modelação da Membrana de AM-3-2.....	42
VI.3.1 - Modelação da Membrana AM-3-1	46
VII. - Conclusões.....	48
Anexo - I	52
Anexo - II.....	53
Anexo - III.....	54

Lista de Figuras

Figura II.1 - Representação do processo de permeação [7].	3
Figura II.2 - Representação esquemática de um módulo de membranas e suas correntes [7].	3
Figura II.3 - Classificação das membranas.	5
Figura II.4 - Classificação de membranas sintéticas quanto à estrutura morfológica e porosidade.	6
Figura II.5 - Representação esquemática de uma membrana compósita com três camadas [9].	7
Figura III.1 - Estrutura básica do zeólito [13].	10
Figura IV.1 - Esquema representativo do mecanismo de transporte por escoamento viscoso [6].	15
Figura IV.2 - Esquema representativo do mecanismo de Knudsen [6].	17
Figura IV.3 - Representação do transporte de massa por difusão superficial.	18
Figura IV.4 - Representação do mecanismo geral de difusão gasosa activada.	20
Figura IV.5 - Representação do mecanismo de difusão molecular.	22
Figura IV.6 - Representação da permeância em função da temperatura para um gás puro pouco adsorvível.	23
Figura IV.7 - Representação da permeância em função da temperatura para um gás adsorvível num material microporoso (a) sem defeitos e (b) com defeitos [20] [8].	24
Figura V.1 - Elementos que constituem a instalação experimental: (a) 1- termopar, 2- controlador de temperatura, 3- forno eléctrico e 4- unidade com instrumentos de controlo; (b) módulo com um termopar e (c) forno eléctrico.	27
Figura V.2 - Cromatógrafo de gás (GC).	28
Figura V.3 - Esquema do módulo utilizado para experiências de permeação.	28
Figura V.4 - Membrana microporosa de titanossilicatos.	29
Figura V.5 - Sistema experimental utilizado para os ensaios a temperatura fixa.	30
Figura V.6 - Sistema experimental utilizado para os ensaios a temperatura programada.	30

Figura V.7 - (a) computador (SA), (b) janela de controlo (LabVIEW windows), (c) janela de programação para as equações de calibração (LabVIEW windows).	32
Figura VI.1 - Representação do fluxo de He em função da diferença de pressão a temperatura fixa (membrana AM-3-2).	34
Figura VI.2 - Representação do fluxo de N ₂ em função da diferença de pressão a temperatura fixa (membrana AM-3-2).	35
Figura VI.3 - Representação do fluxo de N ₂ em função da diferença de pressão a temperatura fixa (membrana AM-3-1).	36
Figura VI.4 - Permeância do He na membrana AM-3-2 em função da temperatura para dois valores de ΔP	37
Figura VI.5 - Permeância do N ₂ na membrana AM-3-2 em função da temperatura para dois valores de ΔP	38
Figura VI.6 - Permeância de CO ₂ na membrana AM-3-2 em função da temperatura para dois valores de ΔP	38
Figura VI.7 - Permeância de O ₂ na membrana AM-3-2 em função da temperatura para dois valores de ΔP	39
Figura VI.8 - Permeância do He, N ₂ , CO ₂ e O ₂ na membrana AM-3-2 em função da temperatura para $\Delta P = 0.5$ bar sendo (*) He, (+) N ₂ , (o) O ₂ e (--) CO ₂	39
Figura VI.9 - Permeância de N ₂ na membrana AM-3-1 em função da temperatura para dois valores de ΔP	41
Figura VI.10 - Permeância de N ₂ na membrana AM-3-2 em função da temperatura para duas diferenças de pressão. Modelação considerando os mecanismos viscoso, Knudsen e activado, $\Pi T = \Pi v + \Pi K + \Pi a$	43
Figura VI.11 - Permeância de He na membrana AM-3-2 em função da temperatura para duas diferenças de pressão. Modelação considerando os mecanismos viscoso, Knudsen e activado, $\Pi T = \Pi v + \Pi K + \Pi a$	43
Figura VI.12 - Permeância de CO ₂ na membrana AM-3-2 em função da temperatura para duas diferenças de pressão. Modelação considerando os mecanismos viscoso, Knudsen e activado, $\Pi T = \Pi v + \Pi K + \Pi a$	44
Figura VI.13 - Permeância de O ₂ na membrana AM-3-2 em função da temperatura para duas diferenças de pressão. Modelação considerando os mecanismos viscoso, Knudsen e activado, $\Pi T = \Pi v + \Pi K + \Pi a$	44

Figura VI.14 - Permeâncias de He e N ₂ na membrana de AM-3-2 para $\Delta P=1$ bar. Dados experimentais e modelação da permeância total e das contribuições viscosa, Knudsen e activada.....	45
Figura VI.15 - Permeância experimental e calculada do He, N ₂ , O ₂ e CO ₂ na membrana AM-3-2 em função da temperatura para $\Delta P=0.5$ bar.	45
Figura VI.16 - Permeância de N ₂ na membrana AM-3-1 em função da temperatura para duas diferenças de pressão. Modelação considerando os mecanismos viscoso, Knudsen e activado, $\Pi T = \Pi v + \Pi K + \Pi a$	46

Lista de Tabelas

Tabela II.1 - Gamas de pressão e de fluxo para diferentes processos membranares [7].	7
Tabela II.2 - Aplicações das membranas na separação de gases [2, 6-7].	8
Tabela III.1 - Métodos de caracterização de membranas.	13
Tabela IV.1 - Modelos de difusão para misturas multicomponente [24].	22
Tabela V.1 - Valores de diâmetros e massas moleculares para diferentes gases [22].	26
Tabela V.2 - Dimensões das duas membranas de AM-3 estudadas.	29
Tabela VI.1 - Dados de permeância e de R^2 para diferentes gases a diferentes temperaturas para a membrana AM-3-2.	35
Tabela VI.2 - Dados de permeância e de R^2 para N_2 a diferentes temperaturas para a membrana de AM-3-1.	36
Tabela VI.3 - Valores de permeância, selectividade ideal e selectividade de Knudsen para diferentes sistemas a $\Delta P=0.5$ bar.	40
Tabela VI.4 - Fracção molar de CO_2 e N_2 no retido e no permeado a $24^\circ C$ e valor da selectividade (α_{N_2, CO_2}), para alimentação equimolar.	41
Tabela VI.5 - Parâmetros otimizados para os diferentes gases na membrana AM-3-2 a $\Delta P=0.5$ bar.	42
Tabela VI.6 - Parâmetros otimizados para o N_2 na membrana AM-3-1 para $\Delta P=0.5$ e 1 bar.	47

Nomenclatura

Símbolos	Descrição
B_c	Mobilidade da espécie activa ($\text{mol.m}^2/\text{J.s}$)
c	Concentração (mol/m^3)
D	Difusividade (m^2/s)
D_C	Difusividade intrínseca (m^2/s)
\bar{D}	Difusividade de Maxwell-Steffan (m^2/s)
d_m	Diâmetro da membrana (m)
d_p	Diâmetro do poro (m)
d	Comprimento difusional (m)
E_D	Energia de activação (J/mol)
ΔH_a	Calor de adsorção (J/mol)
K	Constante de adsorção de Langmuir
l_m	Espessura da membrana (m)
M	Massa molecular do gás (kg/mol e g/mol)
N	Fluxo molar ($\text{mol/m}^2.\text{s}$)
P	Pressão (Pa)
\bar{P}	Pressão média (Pa)
Q	Caudal (mol/s)
q	Concentração de gás no sólido (mol/m^3 e mol/kg)
q_s	Concentração de gás no sólido saturado (mol/m^3)
R	Constante dos gases (J/mol.K)
r_p	Raio do poro (m)
S	Area (m^2)
T	Temperatura (K, °C)
u	Velocidade média de difusão (m/s)
V	Volume (m^3)
V_c	Volume crítico (cm^3/mol)
x	Fracção molar na alimentação
y	Fracção molar no permeado
Z	Número de sítios de adsorção adjacentes

z	Constante espacial (m)
-----	------------------------

Letras gregas

μ	Potencial químico (J/mol)
α^*	Selectividade ideal
α	Selectividade ou factor de separação
ε	Porosidade
λ	Percurso livre médio (m)
τ	Tortuosidade
η	Viscosidade dinâmica (Pa.s e μP)
θ	Ocupação relativa
Π	Permeância do gás ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)
$\bar{\Pi}_i$	Permeabilidade ($\text{mol} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)
ρ	Densidade da membrana (kg/m^3)

Índices e Expoentes

F	Alimentação
i,j	Componente i e j
P	Permeado
s	Superficial
v	Viscoso
Kn	Knudsen
g	Gasosa activada

I. - Introdução

Mitchell observou que quando se enche um balão de látex com hidrogénio este desaparecia com o tempo e tentou justificar este comportamento através de várias hipóteses, entre elas a reacção do hidrogénio com o látex e a permeação do hidrogénio através da parede do látex [1-2].

Trinta anos mais tarde foi descrito por T.Graham o processo de transporte de um gás numa membrana polimérica [3]. Os estudos foram crescendo e progredindo, novas informações foram obtidas e o desenvolvimento de novas membranas poliméricas permitiu a obtenção de boas selectividades e assim uma maior competitividade dos processos membranares.

Com o choque petrolífero na década de 1970, o desenvolvimento de sistemas de separação gasosa do tipo criogénica adsorção/desorção foi penalizado devido consumirem muita energia. Pelo contrário, os sistemas por membranas conseguiram ser selectivos a custos razoáveis, o que compensa a sua utilização, sendo implementado em 1979 o primeiro processo industrial de separação gasosa [2].

Sendo a protecção do ambiente de grande importância nos dias de hoje, as membranas ao nível do tratamento de correntes líquidas e do ar tem grande aplicabilidade.

Tendo sempre como objectivo optimizar os processos de separação e reacção, e tentando imitar a natureza com a síntese de materiais novos e similares, a investigação na preparação de membranas inorgânicas tem sido uma grande aposta [4].

É natural a existência de defeitos numa membrana sintética, mas estes devem ser minimizados através da sua detecção, para num primeiro passo se conhecer que defeitos existem na membrana para depois ser melhorada. E é com este fim que esta dissertação foi sugerida, para caracterizar diferentes membranas inorgânicas de titanossilicatos de geometria tubular, estudando a permeação de gases puros a temperatura fixa e programada.

Esta tese é constituída por sete capítulos e dois anexos. No capítulo II é feita uma introdução teórica sobre alguns fundamentos importantes do processo de permeação e apresenta-se a classificação e a aplicabilidade das membranas, onde as inorgânicas são descritas com maior pormenor.

Capítulo I - Introdução

No capítulo III focam-se as membranas inorgânicas, particularmente as de titanossilicatos, e uma breve apresentação de métodos de caracterização e defeitos nas membranas.

No capítulo IV descrevem-se os mecanismos de transporte que podem ocorrer na permeação de gases em materiais macro, meso e microporosos. É também feita a sua modelação de forma a esclarecer a dependência dos diversos mecanismos com a temperatura e a pressão, e com as propriedades moleculares dos gases envolvidos. Estas equações servem de base aos métodos dinâmicos de caracterização das membranas utilizados neste trabalho.

No capítulo V descreve-se a instalação utilizada para o procedimento experimental, detalhando-se alguns equipamentos principais.

No capítulo VI são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos e a modelação efectuada.

No capítulo VII apresentam-se as conclusões mais importantes do trabalho.

II. - Fundamentos Teóricos

Uma membrana é, de forma geral, uma barreira selectiva entre duas fases, em que há transferência de componentes por acção de uma força directriz [5-6]. Este processo pode ser observado na Figura II.1.

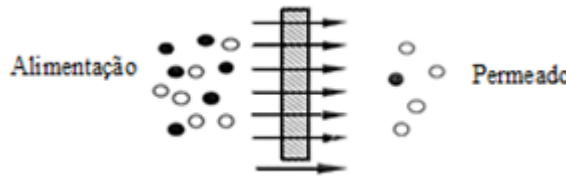


Figura II.1 - Representação do processo de permeação [7].

Para que a membrana tenha as condições necessárias à permeação, ela é colocada dentro de um módulo onde existe a entrada de um caudal, alimentação, dando origem a dois outros, o retido e o permeado. O permeado é a corrente que foi capaz de passar pela membrana e o retido é o que não permeou. Por vezes, adiciona-se um caudal de arrasto para ajudar no transporte, este é normalmente utilizado na permeação de misturas.

Durante a permeação de gases através de uma membrana a força directriz é geralmente a diferença de pressões existente entre o lado da alimentação e o do permeado, como se pode observar pela Figura II.2, em que na posição 1 (alimentação) a pressão é maior que na posição 2 (permeado) [6-7].

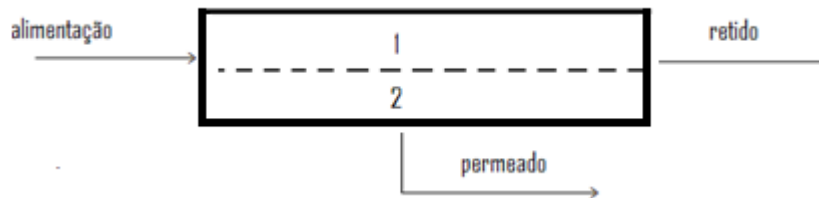


Figura II.2 - Representação esquemática de um módulo de membranas e suas correntes [7].

A diferença de pressão parcial de um componente i , Δp_i , existente na permeação de uma mistura de gases é dada pela seguinte equação:

$$\Delta p_i = p_{i,F} - p_{i,p} = P_F x_i - P_p y_i \quad \text{II.1}$$

em que x_i e y_i são as fracções molares do componente i nas corrente de retido e de permeado e P_F e P_p são as pressões totais da alimentação e permeado.

O fluxo de permeação N_i é dado pela equação seguinte:

$$N_i = \frac{\bar{\Pi}_i}{l_m} \Delta p_i = \Pi_i \Delta p_i \quad \text{II.2}$$

onde Π_i é a permeância, l_m é a espessura da membrana, e $\bar{\Pi}_i$ é a permeabilidade. A combinação das duas equações (II.1)(II.2) dá:

$$N_i = \Pi_i (P_F x_i - P_p y_i) \quad \text{II.3}$$

Para gases puros, como x_i e y_i são iguais a 1, a equação fica:

$$N_i = \Pi_i (P_F - P_p) = \Pi_i \Delta P \quad \text{II.4}$$

Correspondendo a permeância a:

$$\Pi_i = \frac{N_i}{\Delta P} \quad \text{II.5}$$

A selectividade, α_{ij} , é uma grandeza que caracteriza o poder de separação de uma membrana em relação a uma mistura. O valor de α_{ij} é influenciado pela membrana e pelas condições de operação. Sendo i e j os componentes, a selectividade para mistura de gases vem dada por:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad \text{II.6}$$

Tendo em conta que $y_i/y_j = N_i/N_j$, a selectividade fica:

$$\alpha_{ij} = \frac{\Pi_i (x_i - y_i r) x_j}{\Pi_j (x_j - y_j r) x_i} \quad \text{II.7}$$

onde $r = P_p/P_F$. Se a pressão do permeado for desprezável em comparação com a da alimentação, $P_p \ll P_F$ e $r \rightarrow 0$, a selectividade ideal vem dada por:

$$\alpha_{ij}^* = \frac{\Pi_i}{\Pi_j} \quad \text{II.8}$$

A selectividade ideal é geralmente usada para prever a capacidade de separação de uma membrana, sendo directamente calculada a partir das permeâncias de gases puros em condições experimentais fixas. No caso de regime de Knudsen, a selectividade (α_{Kn}) é:

$$\alpha_{Kn} = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}} \quad \text{II.9}$$

Deve-se ter em conta vários factores que podem afectar a selectividade, tais como a pressão, a temperatura e a não-idealidade [6, 8].

Classificação das membranas

Numa primeira classificação as membranas são divididas em dois grupos: membranas biológicas (naturais), provenientes de materiais naturais, e artificiais (sintéticas), provenientes de materiais sintéticos (Figura II.3). As membranas sintéticas são constituídas por membranas orgânicas, que surgem de polímeros, e por membranas inorgânicas, que se sintetizam a partir de alumina, metais, titânio e outros [5].

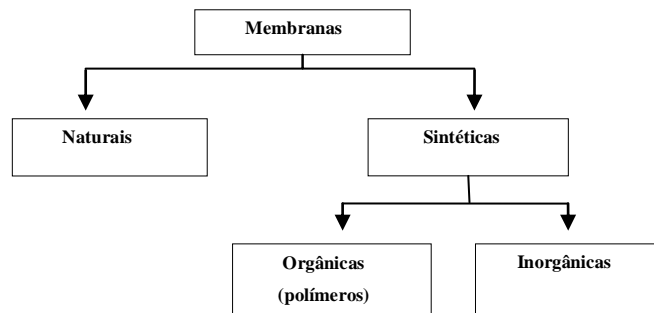


Figura II.3 -Classificação das membranas.

A eficácia das membranas depende de detalhes morfológicos e de microestrutura. As membranas sintéticas podem ser classificadas como assimétricas e simétricas, como se pode observar na Figura II.4, em que as membranas simétricas são constituídas por uma estrutura morfológica uniforme. As membranas assimétricas são constituídas por duas ou mais camadas de diferentes morfologias, em que de camada para camada o tamanho dos poros pode diferir.

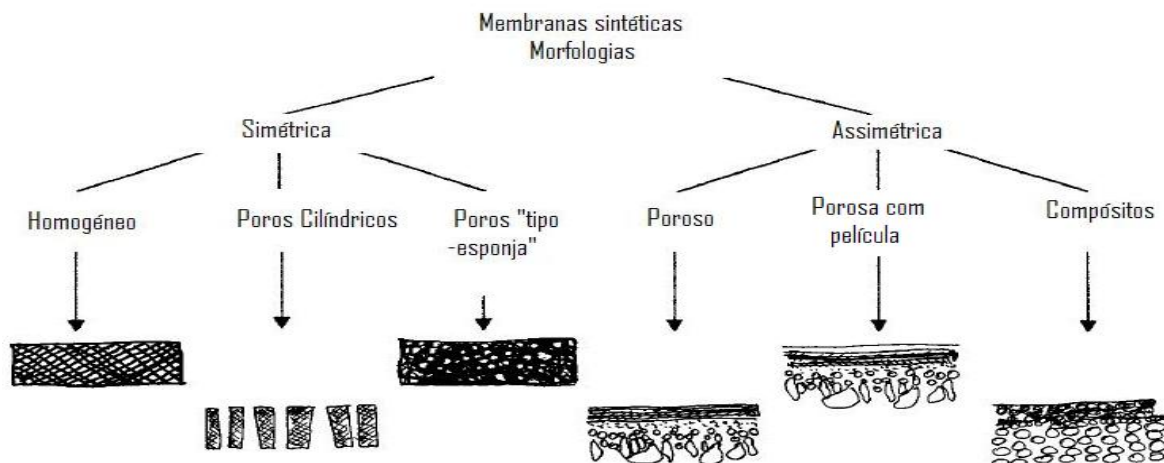


Figura II.4- Classificação de membranas sintéticas quanto à estrutura morfológica e porosidade.

No caso deste trabalho as membranas escolhidas para a realização do procedimento experimental são compósitas. As membranas compósitas são membranas assimétricas constituídas por camadas de diferentes porosidades com intuito de fornecer eficiência, selectividade e consistência à membrana. A camada mais externa é constituída por poros de pequenas dimensões sendo por vezes densa (não porosa), assegurando selectividade. Na camada mais interna os poros têm diâmetros maiores (geralmente são de 1-15 μm com uma porosidade de 30 a 50%), tendo como objectivo unicamente fornecer resistência à membrana, não interferindo na permeação. A Figura II.5 é uma representação de uma membrana compósita com três camadas, em que se pode observar que em cada camada os poros têm diâmetros diferentes [7, 9].

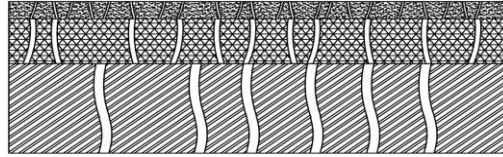


Figura II.5 - Representação esquemática de uma membrana compósita com três camadas [9].

As membranas porosas podem ser classificadas consoante o diâmetro dos seus poros. Segundo a IUPAC, as membranas podem ser microporosas, $d_p < 2$ nm, mesoporosas, $2 \text{ nm} < d_p < 50$ nm, e macroporosas, $d_p > 50$ nm. Dependendo das propriedades físicas/químicas das fases envolvidas no processo de separação, existem diferentes tipos de processos, como a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração, a osmose inversa, a permeação gasosa, a pervaporação, a diálise, a electrodiálise.

A microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose inversa são processos que utilizam como força directriz a diferença de pressão. Consoante o aumento da resistência mecânica, devido ao tamanho dos poros, é necessária uma pressão mais elevada na alimentação de modo a que o fluido atravessasse os poros [7]. Os valores típicos das pressões e fluxos de diferentes processos de membranas estão dados na Tabela II.1.

Tabela II.1 - Gamas de pressão e de fluxo para diferentes processos membranares [7].

Processos membranares	Gama de pressões (bar)	Gama de fluxos ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
Microfiltração	0.1 – 2.0	>50
Ultrafiltração	1.0 – 5.0	10 – 50
Nanofiltração	5.0 – 20	1.4 – 12
Osmose inversa	10 – 100	0.05 – 1.4

Aplicações das membranas na separação de gases

Devido à separação com membranas necessitar de utilizar pouca energia e estas apresentarem muitas vezes alta selectividade em comparação com tecnologias convencionais, as membranas têm já diversas aplicações industriais, como na recuperação e tratamento, como se pode observar na Tabela II.2.

Tabela II.2 - Aplicações das membranas na separação de gases [2, 6-7].

Mistura de gases	Aplicações
H ₂ /N ₂	Recuperação de hidrogénio na produção de amoníaco.
H ₂ /CO	Ajuste do quociente de concentração H ₂ /CO (gás de síntese).
H ₂ /hidrocarbonetos	Recuperação de hidrogénio nos processos de hidrogénio, na indústria petroquímica e de amónia.
H ₂ O/hidrocarbonetos	Desidratação de gases naturais.
O ₂ /N ₂	Ar enriquecido em O ₂ e ar enriquecido em N ₂ .
Isómeros de hidrocarbonetos	Separação de isómeros de hidrocarbonetos na indústria petroquímica.
He/N ₂	Recuperação de hélio.
Gás natural	Remoção do CO ₂ e H ₂ O.
COV/ar	Remoção dos compostos orgânicos voláteis de correntes de ar.
Gás natural	Remoção do H ₂ S para controlo do odor de gás natural.
H ₂ S /gás refinaria	Remoção de H ₂ S para controlo de odor de gás da refinaria.
H ₂ S/gás carvão	Remoção de H ₂ S para controlo de odor de gás do carvão.
He/hidrocarbonetos	Separação de hélio.
Hidrocarbonetos/ar	Despoluição do ar.
N ₂ /ar	Recuperação de N ₂ do ar.
H ₂ O/ar	Desidratação do ar.

III. - Membranas Inorgânicas

Como já foi referido, a investigação em membranas tem aumentado no intuito de substituir outros processos, aumentando eficiência e diminuindo os custos na produção.

As membranas inorgânicas apresentam diversas vantagens em relação às poliméricas, entre elas está a estabilidade térmica (pode atingir temperaturas acima de 4000°C [7]), química e mecânica, a sua resistência a altas pressões, à degradação microbiológica e a fácil utilização como membrana catalítica [8, 10-11].

As membranas inorgânicas são em geral constituídas por óxidos de alumínio, silício, zircónio e titânio [2]. São classificadas consoante a sua morfologia e porosidade. A estrutura das membranas interfere na selectividade e na permeabilidade, sendo sintetizadas de modo a ajustar o tipo de membrana a cada caso [5].

De modo a se obter uma membrana adequada a uma separação específica têm que se utilizar técnicas adequadas, em que a temperatura, o pH, razões molares de reagentes e o tempo de síntese são factores importantes [7, 12]. Na preparação de membranas de titanossilicatos e de zeólitos existem três técnicas principais (para diferentes tipos de suportes): a cristalização in situ, conversão em gel seco e método de formação de sementes (seeding) [13].

Na cristalização in situ o suporte é directamente colocado na solução, onde haverá crescimento dos cristais directamente no suporte. Tanto a nucleação como a cristalização são efectuadas no suporte, dentro da solução.

Na converção de gel seco, o gel é colocado em contacto com um suporte, em que depois este gel é tratado hidrotermicamente de forma a cristalizar o zeólito.

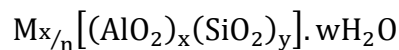
No último método (formação de sementes), é depositado no suporte um material sintético onde haverá em primeiro lugar uma nucleação, sendo em seguida o suporte mergulhado na solução de síntese onde haverá a formação de cristais e por consequência a formação de um filme por tratamento térmico. Este método foi aplicado na síntese das membranas desta dissertação.

III.1 - Zeólitos

Os zeólitos são encontrados na natureza, mas raramente puros, contêm impurezas como outros minerais. Devido à existência de impurezas e à sua escassez, eles são produzidos sinteticamente, pois a sua utilização é de grande importância [13].

A estrutura dos zeólitos torna-os muito atractivos como material de membranas para diversas aplicações. Possuem uma elevada área superficial, um bom controlo de interacções adsorvato-adsorvente, boa capacidade de adsorção e uma boa capacidade de separação molecular, exibindo então boas razões para a sua utilização como membranas microporosas.

Para compreender melhor estas e outras boas capacidades que os zeólitos nos proporcionam, devemos observar a sua estrutura. Eles são sólidos tridimensionais, microporosos, cristalinos, com estruturas bem definidas que contêm alumina, silício e oxigénio, que os torna sólidos hidrofílicos. O tamanho dos poros depende do tipo de catião: Ca^{2+} , Na^+ , e K^+ [5]. A sua fórmula empírica geral é:



onde w é o número de moléculas de água, M é um catião de valência n , e y/x é a razão silício/alumínio [13].

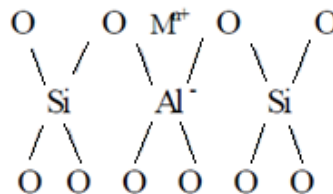


Figura III.1- Estrutura básica do zeólito [13].

A estrutura básica de um zeólito (Figura III.1) é quase um tetraedro correcto, com uma unidade estrutural primária TO_4 , onde T é um átomo de silício ou alumínio. Os tetraedros estão ligados por átomos de oxigénio e formam estruturas secundárias como vários anéis, prismas e poliedros [13].

Os zeólitos são utilizados em diversas áreas como a catálise, a adsorção e a permuta iónica. Como membranas, os zeólitos podem ser usados como catalisadores em reactores, como sensores para detecção e/ou controlo e como material para separação de

gases e/ou líquidos. Podem separar moléculas com base no seu tamanho, forma, polaridade, grau de insaturação, entre outros [5]. Estas membranas têm grandes vantagens em relação a outras membranas devido a vários factores: a estabilidade térmica e hidrotérmica, capacidade de permuta iónica, microporosidade, resistência a ambientes físicos e químicos adversos. Estas propriedades têm atraído o interesse crescente de investigadores.

III.2 - Titanossilicatos e Membrana de AM-3

Em 1960 surgiram as primeiras informações relacionadas com titanossilicatos microporosos em que se descreveu a síntese de um zirconossilicato e titanossilicato por substituição isomórfica em condições similares às utilizadas em zeólitos [14-15]. Durante a década de 1980 novas estruturas microporosas foram sintetizadas baseadas em sistemas de aluminofosfatos que na forma pura são chamados de $ALPO_s$ e são constituídos por tetraedros $[AlO_4]^{4-}$ e $[PO_4]^{3-}$ [16]. Mas foi por Kuznicki (1989) que, na mesma década, se sintetizaram pela primeira vez o ETS-10 (titanossilicato engelhard-10) e o ETS-4 (titanossilicato engelhard-4), os titanossilicatos cristalinos microporosos mais importantes que contêm cadeias octaédricas de TiO_6 (-O-Ti-O-Ti-O) ligados a tetraedros de SiO_4 [14-15].

O ETS-10 tem a composição química ideal $(Na_2O, K_2O):TiO_2:5SiO_2:xH_2O$ (em termos de óxidos) tendo a capacidade de adsorver moléculas com diâmetro inferior a 8 Å. O ETS-4 tem a composição química ideal $(Na_2O, K_2O):TiO_2:2.5SiO_2:xH_2O$, e possui diâmetros de cerca de 4 Å. Tanto o ETS-10 como o ETS-4 apresentam propriedade de permuta iónica e de adsorção [12].

Ao nível das membranas inorgânicas, os titanossilicatos são sólidos que proporcionam boas propriedades, tendo várias vantagens em relação às clássicas membranas de zeólitos [17-18]:

- em geral, uma fase pura pode ser obtida sem a utilização de agentes estruturantes orgânicos dispendiosos, evitando tratamentos de calcinação que por vezes levam ao aparecimento de defeitos e /ou a perda de grupos activos da superfície;
- são geralmente preparados sob condições de pH relativamente suaves, reduzindo o ataque químico à superfície do suporte;

- a mistura de óxidos octaédricos-tetraédricos apresenta novas capacidades de substituição isomórfica, pois desta forma as propriedades catalíticas e de adsorção podem ser manipuladas, preservando a estrutura cristalina do sólido;
- possuem em geral uma elevada basicidade, complementando as características ácidas dos zeólitos.

Os AM-n são matérias produzidos pela Universidade de Aveiro e UMIST (University of Manchester, Institute of Science and Technology), em que $n = 1,2,3,4$ é a ordem cronológica de detecção das fases. Os AM-n podem diferir simplesmente no tempo de síntese, com a exceção do AM-4 [12].

O titatossilicato AM-3 ($\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) é semelhante ao mineral sintético, muito raro, penkvilksite, um titanossilicato de sódio [12]. Tendo em conta os resultados obtidos numa tese de doutoramento [12], a razão de Si/Ti está entre 5 e 6, sendo o tempo de síntese de 3 a 20 dias a 230 °C. A fonte de silício é uma solução de silicato de sódio e sílica precipitada, e a fonte de titânio uma solução ácida de TiCl_3 e anatase.

Conhecem-se duas formas polimórficas, o penkvilksite 2O e penkvilksite 1M. A estrutura idêntica à do penkvilksite 2O é constituída por uma rede tridimensional formada a partir de tetraedros SiO_4 e octaedros TiO_6 , sendo a razão entre o número de tetraedros e de octaedros igual a quatro. Cada oxigénio dos vértices dos octaedros TiO_6 é compartilhado pelos tetraedros SiO_4 , o que implica que não existem ligações Ti-O-Ti, mas só Ti-O-Si.

Outros materiais microporosos sintetizados na Universidade de Aveiro são os AV-n. O estanhossilicato AV-7 possui uma estrutura semelhante ao zirconossilicato mineral kostylevite sendo a sua fórmula química $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{1.5}\text{SnSi}_3\text{O}_9\cdot \text{H}_2\text{O}$ e é constituído por unidades octaédricas SnO_6 e tetraédricas SiO_4 .

III.3 - Defeitos nas membranas microporosas

Durante a síntese de membranas podem ocorrer diferentes defeitos na sua estrutura, que são caminhos na camada cristalina de tamanho superior aos poros; no caso de uma membrana microporosa, superior aos microporos [8, 19]. Estes defeitos podem ocorrer devido a uma síntese hidrotérmica imperfeita ou durante a calcinação, entre outros [20].

Com a detecção dos defeitos, o processo de síntese pode ser melhorado de forma a potenciar os mecanismos de transporte mais adequados, para assim melhorar o rendimento e a selectividade na separação [8, 19].

Os defeitos nas membranas microporosas podem ser definidos, segundo a IUPAC, pelo seu tamanho: macro-defeitos (diâmetro > 50 nm); meso-defeitos ($20 < \text{diâmetro} < 50$ nm); e micro-defeitos (diâmetro < 20 nm) [5].

III.4 - Caracterização de membranas inorgânicas

Como já foi referido é importante conhecer se o método utilizado durante a síntese das membranas foi o melhor e, se não foi, compreender como o aperfeiçoar. Para tal existem vários métodos de caracterização de membranas, como se mostra na Tabela III.1. A análise de defeitos de uma membrana pela permeância é realizada pela detecção dos mecanismos de transporte existentes durante a permeação de uma corrente gasosa pura.

Tabela III.1 - Métodos de caracterização de membranas.

Método de caracterização	Descrição	Análise
XRD	Difracção de raios x	Pureza, cristalinidade
XPS [20]	Espectrómetria de fotoelectrão raio x	Análise da superfície
EDS [20]	Detector de energia dispersiva raio x	Minerais
DSC [8]	Calorimetria diferencial de varrimento	Troca de calor
SEM [17]	Microscopia electrónica de varrimento	Cristais, distribuição
Permeância	Testes dinâmicos de permeação	Defeitos, permeância
TGA	Termogravimetria	Perda de massa total

IV. - Mecanismos de Transporte

O transporte de matéria é efectuado segundo três mecanismos: por difusão, por migração e por convecção. A difusão provém do efeito de um gradiente de potencial químico, a migração ocorre sob uma força exterior devido à existência de um campo (eléctrico, térmico, de pressão), e a convecção resulta do movimento macroscópico de um fluído [2].

Na permeação de correntes gasosas puras existem quatro mecanismos principais de difusão responsáveis pelo transporte: o escoamento viscoso, a difusão de Knudsen, a difusão superficial e a difusão gasosa activada. Dependendo dos diâmetros dos poros, da orientação dos cristais, da relação com a temperatura e com a pressão, pode haver predominância de um mecanismo [9]. Em membranas assimétricas, constituídas por várias camadas de porosidades diferentes, podem ocorrer diferentes mecanismos de transporte. Se a corrente é uma mistura de gases deve-se ter em conta a possível presença do mecanismo de difusão molecular [6-7].

IV.1 - Permeação de um gás puro em materiais macro e mesoporosos

O escoamento de um gás em meio poroso depende da razão do número de colisões molécula-molécula com as colisões molécula-superfície. O número de Knudsen (Kn) é um parâmetro característico que define diferentes regiões em relação às interacções referidas. Este valor é definido por $Kn = \lambda/d_p$ em que λ é o percurso livre médio das moléculas do gás e d_p o diâmetro do poro [9].

A grandeza de Kn identifica três regimes principais de transporte [9]:

- regime de viscoso: $Kn \ll 1, \lambda \ll d_p$
- regime de Knudsen: $Kn \gg 1, \lambda \gg d_p$
- regime de transição: $Kn = 1, \lambda = d_p$

IV.1.1 - Regime viscoso

O fluxo viscoso ocorre quando o diâmetro dos poros é muito superior ao das moléculas e o fluido está sujeito a uma diferença de pressão total: o fluido enche o poro e percorre-o sendo o número de colisões intermoleculares as dominantes ($Kn \ll 1$, $\lambda \ll d_p$), como se pode observar pela Figura IV.1.

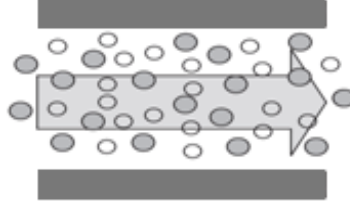


Figura IV.1 - Esquema representativo do mecanismo de transporte por escoamento viscoso [6].

A permeação em meios porosos de pequeno diâmetro ocorre em regime laminar [2]. Sendo assim o fluxo molar pode ser descrito pela lei de Hagen-Poiseuille, que provém da aplicação da lei de Newton para a viscosidade (tensão viscosa) no balanço de quantidade de movimento em estado estacionário [21]:

$$N_v = - \frac{\varepsilon r_p^2}{\tau 8\eta} \frac{P}{RT} \frac{dP}{dz} \quad \text{IV.1}$$

onde r_p é o raio do poro, P a pressão, R a constante gases ideais, T a temperatura, η a viscosidade dinâmica, z a direcção do movimento, ε a porosidade e τ a tortuosidade. A presença do termo ε/τ na equação IV.1 é relativo à porosidade do material. Integrando a equação IV.1, a permeância é dada por [9]:

$$\Pi_v = \frac{N_v}{\Delta P} = \frac{\varepsilon r_p^2}{\tau 8\eta} \frac{\bar{P}}{RT l_m} \quad \text{IV.2}$$

onde l_m é a espessura da membrana e \bar{P} a pressão média:

$$\bar{P} = (P_F + P_P)/2 \quad \text{IV.3}$$

Pode-se verificar pela equação IV.2 que a permeância é directamente proporcional à pressão média e ao quadrado do raio (r_p^2) e é inversamente proporcional à temperatura e à viscosidade [8-9].

A viscosidade de gases a baixas pressões pode ser calculada pelo método de Chung *et al.* [22]:

$$\eta = 40.785 \cdot \frac{F_c \cdot (MT)^{1/2}}{V_c^{2/3} \cdot \Omega_v} \quad \text{IV.4}$$

onde M é a massa molecular, V_c o volume crítico, Ω_v o integral de colisão da viscosidade e F_c o factor que leva em linha de conta a geometria e polaridade das moléculas (factor correctivo).

IV.1.2 - Regime de Knudsen

Em meio mesoporosos e microporosos as colisões entre as moléculas e a superfície do poro são fundamentais. Quando o percurso livre médio, λ , se torna semelhante ou maior que o diâmetro dos poros, as colisões molécula-superfície são mais frequentes, $Kn \gg 1$, e o transporte segue o mecanismo de Knudsen [6], como se pode observar pela Figura IV.2, em que a constante de difusão de Knudsen é dada por [7-8]:

$$D_{Kn} = \left(\frac{\epsilon d_p}{3\tau} \right) \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad \text{IV.5}$$

Como o poro é tridimensional o factor 1/3 é introduzido, pois só as moléculas que difundem na direcção z devem ser contabilizadas para a difusão. Sendo assim, a equação de Knudsen que descreve o fluxo de um gás puro sob acção de um gradiente de pressão é a seguinte,

$$N_{Kn} = - \frac{D_{Kn}}{RT} \frac{dP}{dz} = - \frac{2}{3} \frac{\epsilon r_p}{\tau} \left(\frac{8}{\pi RTM} \right)^{1/2} \frac{dP}{dz} \quad \text{IV.6}$$

Depois da integração da equação IV.6 sobre a espessura de membrana l_m , a permeância resultante é [7-8]:

$$\Pi_{Kn} = \frac{N_{Kn}}{\Delta P} = \frac{2\epsilon r_p}{3\tau l_m} \left(\frac{8}{\pi RTM} \right)^{1/2} \quad \text{IV.7}$$

onde Π_{Kn} é directamente proporcional a r_p e inversamente proporcional a $T^{1/2}$.

O modelo de Dusty-gas dá-nos a seguinte relação de permeação para um fluxo gasoso puro tendo em conta meios mesoporosos e macroporosos:

$$N = N_{Kn} + N_v \cdot \frac{(P_F - P_P)}{2} \quad \text{IV.8}$$



Figura IV.2 - Esquema representativo do mecanismo de Knudsen [6].

IV.2 - Permeação de um gás puro em materiais microporosos

Os materiais microporosos são de grande importância para preparar membranas de elevada selectividade. A sua elevada porosidade privilegia mecanismos diferentes de transporte de massa em comparação aos materiais mesoporosos e macroporosos.

Uma vez mais o mecanismo de difusão é essencialmente determinado pela relação entre o tamanho da molécula que permeia e o diâmetro dos poros. Em fluxos gasosos puros podem aparecer dois mecanismos: a difusão superficial e a difusão gasosa activada [6, 23].

O fluxo difusional pode ser descrito analogamente à lei de Fick, onde considera a imposição de um gradiente de concentrações ou de pressões [23]:

$$N = -D_C(q) \frac{dq}{dz} \quad \text{IV.9}$$

em que o coeficiente de difusão, traduzido pela equação IV.10, contém um termo exponencial que reflecte a natureza activada do processo.

$$D_C = \frac{u\lambda}{Z} \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad \text{IV.10}$$

onde Z é o número de sítios de adsorção adjacentes, E_D a energia de activação para a difusão, $\frac{1}{Z}$ o factor de probabilidade, u a velocidade média de difusão das moléculas e q a concentração de gás adsorvido nos microporos. A velocidade das moléculas gasosas no poro é calculada pela teoria cinética dos gases e o comprimento difusional é a

distância entre dois pontos de energia mínima. É fácil verificar que a mobilidade das espécies aumenta com o aumento da temperatura.

A força directriz é mais correctamente expressa em termos de potencial químico das moléculas, μ , que aparece naturalmente no modelo de Maxwell-Stefan. Neste caso o fluxo de permeação exprime-se por [8, 24]:

$$N = -B_c \cdot c \cdot \frac{d\mu}{dz} \quad \text{IV.11}$$

onde B_c é a mobilidade da espécie que permeia.

IV.2.1 - Difusão superficial

No mecanismo de difusão superficial, podem concorrer dois processos importantes, adsorção e difusão. As espécies gasosas adsorvidas difundem superficialmente nas paredes dos poros (saltando entre sítios activos) sendo depois desorvidas, como se pode observar pela Figura IV.3 [6, 8].

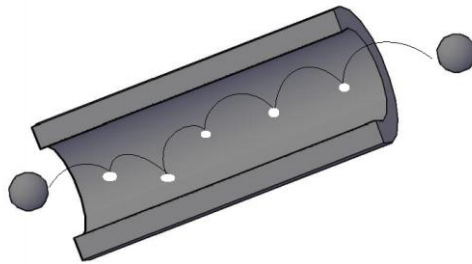


Figura IV.3 - Representação do transporte de massa por difusão superficial.

A dependência da ocupação relativa (θ) com a pressão a uma determinada temperatura é dada pela isotérmica de adsorção. Muito frequentemente o comportamento de equilíbrio é bem descrito pela isotérmica de Langmuir e pela isotérmica de Henry [25]. Devido à importância da adsorção na permeação será dada uma descrição mais detalhada à frente.

O potencial químico é expresso em termos de actividades $\mu = \mu_0 + RT \cdot \ln a$, que no caso de gás é ideal origina,

$$\mu = \mu_0 + RT \cdot \ln P \quad \text{IV.12}$$

e a força directriz pode escrever-se como [24]

$$\frac{d\mu}{dz} = RT \cdot \frac{d \ln P}{d \ln q} \cdot \frac{1}{q} \frac{dq}{dz} \quad \text{IV.13}$$

sendo $d\ln P/d\ln q$ designado por factor termodinâmico [25].

Substituindo a equação IV.13 em IV.11, introduzindo ε e τ e usando as condições de fronteira,

$$\begin{cases} z = 0 & , \quad q = q_F \\ z = l_m & , \quad q = q_P \end{cases}$$

vem:

$$N = -\frac{\varepsilon}{\tau \cdot l_m} \cdot D \cdot \rho \cdot \int_{P_F}^{P_P} \frac{q}{P} dP \quad \text{IV.14}$$

onde ρ é a densidade da membrana e $D=B_c \cdot R \cdot T$ difusividade de Maxwell-Steffan [24].

IV.2.1.1 - Isotérmica de Langmuir

A isotérmica de adsorção de Langmuir para misturas multicomponente é [11, 26]:

$$\theta_i = \frac{q_i}{q_{s,i}} = \frac{K_i P}{1 + \sum_{i=1}^n K_i P} \quad \text{IV.15}$$

e para gases puros:

$$\frac{q}{q_s} = \theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad \text{IV.16}$$

em que K_i é a constante de adsorção de Langmuir (Pa^{-1}), θ é a ocupação fracional e q_s é a concentração de gás no sólido saturado.

Substituindo a equação IV.16 na equação IV.14 obtém-se a permeância para difusão superficial com Langmuir [9, 11]:

$$\Pi_s = \frac{N_s}{\Delta P} = \frac{\varepsilon \cdot \rho \cdot D}{l_m \cdot \tau} \cdot q_s \cdot \ln \left(\frac{1 + KP_P}{1 + KP_F} \right) \frac{1}{(P_F - P_P)} \quad \text{IV.17}$$

IV.2.1.2 - Isotérmica de Henry

A baixas pressões as isotérmicas têm geralmente um comportamento linear, sendo a equação IV.16 reduzida à isotérmica de Henry [9, 11],

$$q = KP \quad \text{IV.18}$$

Sendo assim, para este modelo a permeância calculada da equação IV.14 vem dada por,

$$\Pi_s = -\frac{N_s}{\Delta P} = -\frac{\varepsilon \cdot \rho \cdot D}{l_m \cdot \tau} \cdot K \quad \text{IV.19}$$

A dependência da permeância com a temperatura, T, pode ser introduzida pelas relações de van't Hoff para K e de Arrhenius para D

$$\left\{ K = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \right. \quad \text{IV.20}$$

$$\left. D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \right. \quad \text{IV.21}$$

em que ΔH_a é calor de adsorção e E_D é a energia de activação para a difusão nos microporos [11]. Utilizando estas relações, a permeância em meios microporosos, por difusão superficial é a seguinte:

$$\Pi_s = \frac{N_s}{\Delta P} = \frac{\varepsilon \cdot \rho}{l_m \cdot \tau} \cdot D_0 \cdot K_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_a - E_D}{RT}\right) \quad \text{IV.22}$$

IV.2.2 - Difusão gasosa activada

Em membranas microporosas, as moléculas que difundem deixam de se mover livremente e ficam sujeitas ao campo de forças da superfície (barreiras de energia potencial), o que resulta num processo activado. Para além disso, o percurso livre médio das moléculas é da mesma ordem de grandeza do diâmetro dos poros [6, 27].

Este mecanismo é distinto de adsorção, não intervindo, portanto, quaisquer isotérmicas na sua modelação. As moléculas existem em fase gasosa, ou seja

$C = P/RT$ [8], podendo a difusão ser traduzida pela equação de Arrhenius (equação IV.21). Como não existe adsorção, as moléculas difundem através do centro do poro, como se pode observar na Figura IV.4.

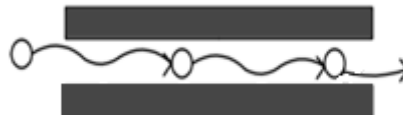


Figura IV.4 - Representação do mecanismo geral de difusão gasosa activada.

A partir da substituição da equação IV.12 na equação IV.11 obtém-se a seguinte equação:

$$N = -\frac{D}{RT} \cdot c \cdot R \cdot T \cdot \frac{1}{P} \frac{dP}{dz} \quad \text{IV.23}$$

No caso de difusão gasosa activada a difusividade vem dada por [8, 11]:

$$D_g = \left(\frac{\varepsilon d}{\tau Z} \right) \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{D,g}}{RT}\right) \quad \text{IV.24}$$

onde $E_{D,g}$ é a energia de activação e d o comprimento difusional. Deste modo, a equação final para o fluxo de difusão gasosa activada é:

$$N_g = -\frac{D_g}{RT} \frac{dP}{dz} \quad \Leftrightarrow \quad N_g = -\frac{\varepsilon d}{\tau Z} \sqrt{\frac{8}{\pi RTM}} \exp\left(-\frac{E_{D,g}}{RT}\right) \frac{dP}{dz} \quad \text{IV.25}$$

sendo a sua respectiva permeância:

$$\Pi_g = \frac{N_g}{\Delta P} = \frac{\varepsilon d}{\tau Z l_m} \sqrt{\frac{8}{\pi RTM}} \exp\left(-\frac{E_{D,g}}{RT}\right) \quad \text{IV.26}$$

A partir desta equação pode-se verificar que em difusão gasosa activada a permeância aumenta exponencialmente com a temperatura e é independente da pressão.

IV.3 - Difusão multicomponente

A difusão multicomponente pode basear-se nos formalismos de Fick, Maxwell-Stefan e da termodinâmica de não-equilíbrio (ver Tabela IV.1). As interações entre as diferentes moléculas, as diferenças de concentração, as difusividades e a simetria são parâmetros importantes que tornam a separação multicomponente distinta da permeação de gases puros ao nível da modelação e do tratamento matemático.

Tabela IV.1– Modelos de difusão para misturas multicomponente [24].

Modelos Multicomponentes de difusão	Descrição	
Formalismo de Fick	$N_i = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \frac{dq_j}{dz} \quad (i=1, \dots, n-1)$	IV.27
Formalismo termodinâmico não-equilíbrio	$N_i = - \sum_{j=1}^n L_{ij} \frac{d\mu_j}{dz} \quad (i=1, \dots, n)$	IV.28
Formalismo Maxwell-Stefan generalizada	$-\frac{\theta}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} = \frac{N_i}{D_{ic} c_i^*} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{c_j N_i - c_i N_j}{D_{ij} c_i^* c_j^*}$	IV.29

O modelo de Maxwell-Stefan é o modelo mais apropriado, porque possui várias vantagens: os seus coeficientes de difusão dependem pouco da composição e possuem um significado físico preciso (interacções binárias) e a matriz de coeficientes é simétrica.

No caso de misturas, para além dos mecanismos já apresentados para gases puros, aparece também a difusão molecular em macro e mesoporos. Isto acontece quando o percurso livre médio das moléculas, λ , é inferior ao diâmetro dos poros, sendo desta forma as colisões intermoleculares mais importantes do que as colisões molécula-superfície (ver Figura IV.5) [6].

Devido às membranas compósitas serem constituídas por camadas diferentes, a permeância da membrana microporosa (Π_m) é calculada pela seguinte lei de combinação, uma vez que o suporte pode ser importante no transporte multicomponente [7]:

$$\frac{1}{\Pi_{\text{total}}} = \frac{1}{\Pi_{\text{suporte}}} + \frac{1}{\Pi_m} \quad \text{IV.30}$$

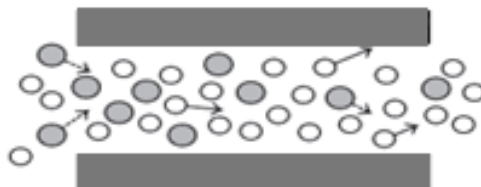


Figura IV.5 - Representação do mecanismo de difusão molecular.

IV.4 - Permeância de um gás puro a temperatura programada

Na permeação de um gás puro em meio microporoso, a existência de defeitos pode ser observada com a detecção dos mecanismos de Knudsen (mesodefeitos) e escoamento viscoso (macrodefeitos). Não havendo defeitos, os mecanismos presentes serão a difusão gasosa activada e a difusão superficial [20]. Sendo assim, no caso geral teremos:

$$\Pi_m = \Pi_v + \Pi_K + \Pi_g + \Pi_s \quad \text{IV.31}$$

ou seja, Π_m (permeância da membrana microporosa) é igual à soma de todos os mecanismos de transporte.

O estudo da evolução da permeância de um gás puro com a temperatura é um teste que permite a discriminação dos mecanismos envolvidos.

Em material microporoso, no caso de gases pouco adsorvíveis (Figura IV.6), a permeância apresenta na zona das temperaturas altas um comportamento activado, isto é, a permeância aumenta exponencialmente com a temperatura. Geralmente, na zona das temperaturas baixas existe um decréscimo inicial da permeância, o que indica a presença dominante dos mecanismos de escoamento viscoso (macrodefeitos) e/ou de Knudsen (mesodefeitos).

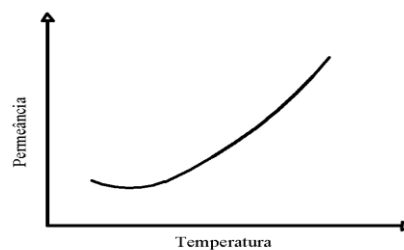


Figura IV.6 - Representação da permeância em função da temperatura para um gás puro pouco adsorvível.

O comportamento da permeância com a temperatura para um gás adsorvível num material microporoso sem defeitos está representado na Figura IV.7-a. A temperaturas baixas a concentração das moléculas adsorvidas é elevada e, à medida que a temperatura aumenta, ocorre um acréscimo da permeância devido ao aumento da

mobilidade das moléculas adsorvidas. A partir de uma determinada temperatura (ponto B) o decréscimo da quantidade de moléculas adsorvidas começa a prevalecer dando origem a uma diminuição global da permeância com a temperatura. Esta diminuição ocorre até ao momento (ponto C) em que a adsorção das moléculas passa a ser desprezável tendo como resposta um aumento exponencial da permeância com a temperatura [20], característica da difusão gasosa activada.

Num material microporoso com defeitos o comportamento da permeância com a temperatura para um gás adsorvível está representada na Figura IV.7-b. Neste caso verifica-se um ramo inicial (curva a tracejado) que descreve a diminuição da permeância com a temperatura, indicando a presença dominante dos mecanismos de transporte viscoso e/ou de Knudsen, ou seja, macro e/ou mesodefeitos.

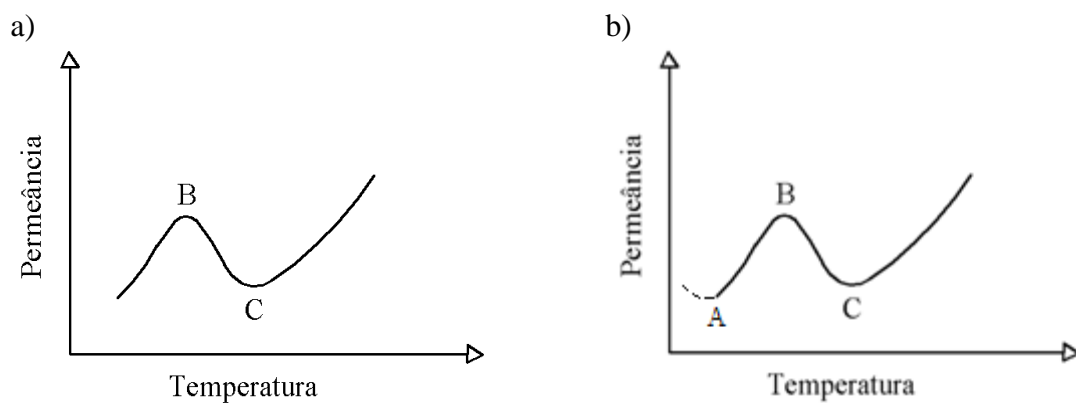


Figura IV.7 - Representação da permeância em função da temperatura para um gás adsorvível num material microporoso (a) sem defeitos e (b) com defeitos [20] [8].

IV.5 - Permeância de um gás puro a temperatura fixa

Outro método utilizado na caracterização de membranas é a medição da permeância de um gás puro a temperatura fixa para várias diferenças de pressão transmembranar, ΔP . A sua representação gráfica pode-nos indicar alguns mecanismos de transporte predominantes e desta forma a sua relação com os defeitos da membrana. Permite também calcular os valores das permeâncias para se poderem comparar com

valores de referência para membranas microporosas (na ordem de $10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) [10].

Se a permeância aumentar com ΔP , este comportamento é representativo do mecanismo de transporte por escoamento viscoso, ou seja, há macrodefeitos. No caso de a permeância ser constante, qualquer um dos mecanismos de Knudsen (mesodefeitos) ou difusão gasosa activada podem ser característicos do processo [20].

O mecanismo de difusão superficial depende da isotérmica do sistema. Se a isotérmica for a de Henry, então o fluxo varia linearmente com ΔP dando origem a uma permeância constante. No caso de a isotérmica ser a de Langmuir, o fluxo não varia linearmente com a pressão resultando numa variação da permeância com o ΔP [11].

Uma conclusão mais precisa sobre os mecanismos de transportes existentes durante a permeação pode ser realizada com a intercepção dos resultados dos ensaios a temperatura fixa e programada.

V. - Parte experimental

Neste capítulo será descrito o procedimento experimental adoptado para caracterizar as membranas de titanossilicato AM-3.

Foram realizados vários ensaios a temperatura fixa e programada, tendo como objectivo a identificação dos mecanismos de transporte presentes durante a permeação gasosa para assim se poderem detectar os defeitos e prever o possível comportamento de uma futura separação gasosa. Para tal é necessária uma instalação experimental que possa medir e controlar as condições de permeação.

O comportamento da permeação depende tanto da membrana como das propriedades dos componentes a permear. A permeância pode ter uma relação directa com a massa ou com o diâmetro molecular dos gases, e sendo assim, conhecendo os seus diâmetros e as suas massas moleculares é possível estabelecer relações antecipadas das permeâncias para os diferentes gases. Os diâmetros e as massas moleculares dos gases estudados estão representados na Tabela V.1.

Tabela V.1 - Valores de diâmetros e massas moleculares para diferentes gases [22].

Gás	He-(4)	O ₂	N ₂	CO ₂
σ (Å)	2.551	3.467	3.798	3.941
M (g/mol)	4.00	31.99	28.01	44.01

V.1 - Instalação experimental

A instalação experimental utilizada para a caracterização dinâmica das membranas é constituída por vários elementos principais que estão interligados: um módulo de membranas de aço inoxidável fabricado na universidade de Aveiro (Figura V.1-b) que aloja a membrana; um termopar (ómega, tipo K, CASS-IM15U-300-DUAL) (Figura V.1-b) que transmite um sinal para o controlador de temperatura do tipo PID (TC) (tipo 818, Eurotherm) (Figura V.1-a) que controla o forno eléctrico tubular (Universidade de Aveiro) (Figura V.1-c) nas temperaturas desejadas; um sistema de

aquisição de dados (SA) (figura V.7-a); e uma unidade com vários elementos de controlo alojados (Figura V.1-a). Foi também utilizado um cromatógrafo de gás (GC) (DANI 1000 DPC) (Figura V.2) com o objectivo de avaliar a separação ocorrida pela membrana para uma mistura de gases.

O elemento nº4 da Figura V.1-a é constituído por diferentes controladores: MFC1, MFC2, MFC3 (controlador de fluxo mássico) (ALicat, MC-500SCCM-D/5M), MFM (medidor de fluxo mássico), BPR (*back pressure regulator*), PT (transdutor de pressão) (ALicat, P-100PSIG-D/5P); por dezasseis válvulas, que permitem a abertura das linhas de gás em estudo.

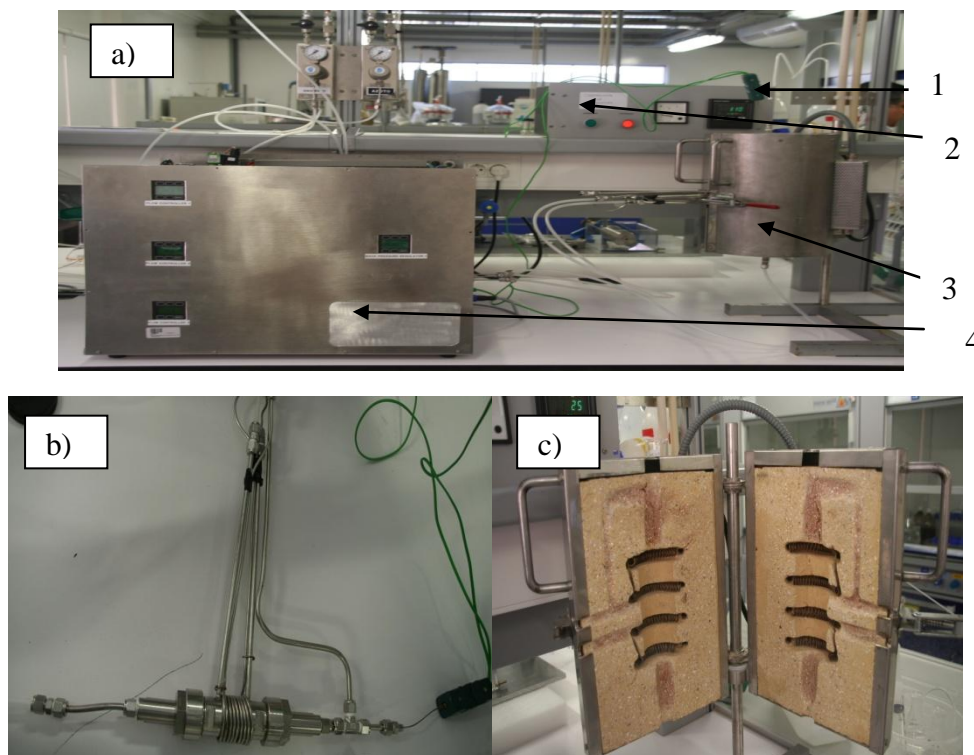


Figura V.1- Elementos que constituem a instalação experimental: (a) 1- termopar, 2- controlador de temperatura, 3- forno eléctrico e 4- unidade com instrumentos de controlo; (b) módulo com um termopar e (c) forno eléctrico.



Figura V.2 – Cromatógrafo de gás (GC).

Na Figura V.3 está representado o módulo de permeação, onde existem duas entradas (corrente a permear (alimentação) e por vezes o gás de arrasto) e duas saídas (permeado e retido). A corrente de alimentação entra perpendicularmente à membrana, distribui-se circulando à volta dela, podendo sair tanto pelo retido (moléculas que não permeiam a membrana) como pelo permeado (moléculas que permeiam a membrana).

No interior do módulo encontra-se uma membrana e dois *o-rings*. Os *o-rings* ou vedantes utilizados foram de viton e têm como função não permitir que ocorra passagem de gás da alimentação para o permeado, devendo ter características que possam suportar as pressões e as temperaturas em estudo.

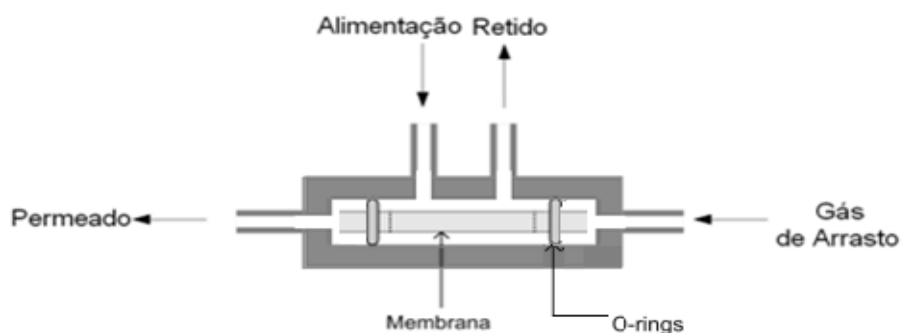


Figura V.3 - Esquema do módulo utilizado para experiências de permeação.

As membranas utilizadas são de AM-3 (titanossilicato) e de AV-7 (estanhossilicato) (Figura V.4) sintetizadas na Universidade de Aveiro. São membranas tubulares, sendo o suporte de aço inoxidável. Na Tabela V.2 estão representadas as dimensões das membranas de AM-3 estudadas.



Figura V.4 - Membrana microporosa de titanossilicatos.

Tabela V.2 – Dimensões das duas membranas de AM-3 estudadas.

Dimensões	Membrana de AM-3-1	Membrana de AM-3-2
Diâmetro (d_m)(m)	3.80E-02	3.72E-02
Comprimento (l_m)(m)	1.00E-02	1.00E-02

V.2 - Ensaio efectuados

Na realização desta dissertação foram realizados vários ensaios de permeação a temperatura fixa e programada. Para ensaios de permeação a temperatura fixa foram impostos diferentes caudais de alimentação (regulados e mantidos constantes pelo controlador de fluxo mássico). No momento em que se atingiu o estado estacionário, isto é quando o caudal do permeado permanece igual ao da alimentação, é registada a pressão do retido.

No sentido de se eliminar a humidade existente nas membranas estudadas fizeram-se vários ciclos prévios de aquecimento e arrefecimento.

Como se pode verificar pela Figura V.5, que é um exemplo da instalação experimental utilizada para a permeação de gases puros a temperatura fixa (tendo como gás o N₂), as válvulas 5 (retido) e 3 (arrasto) estão fechadas no sentido de obrigar todo o gás a permear a membrana.

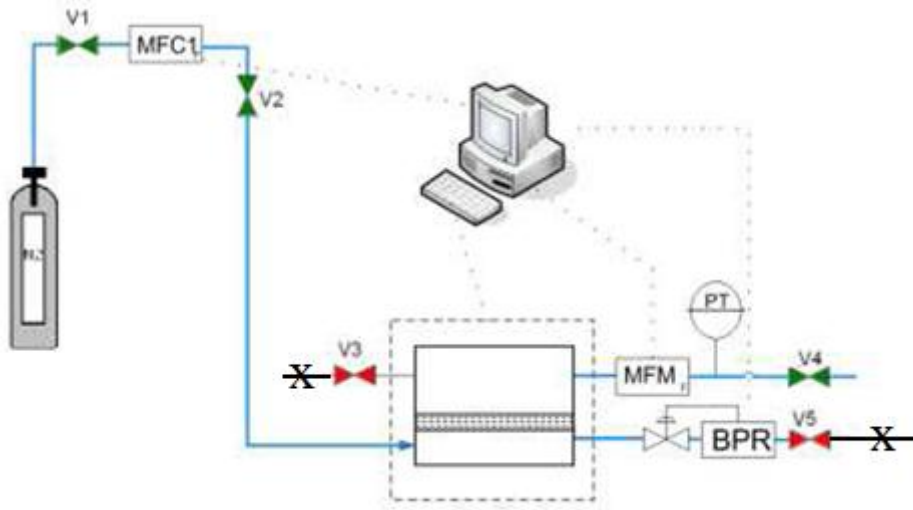


Figura V.5 – Sistema experimental utilizado para os ensaios a temperatura fixa.

Nos ensaios de permeação a temperatura programada, a variação de pressão é imposta e mantida constante e os caudais de permeação são medidos em função da temperatura. A temperatura é aumentada a uma velocidade de 1 °C/min no intervalo de 297 K a 394 K.

A instalação experimental, que usa N₂, pode ser observada na Figura V.6, onde a válvula 5 (retido) é aberta no sentido de manter o ΔP fixo com o auxílio do controlador de pressão (BPR).

No Anexo-II está representado o sistema experimental para todos os gases.

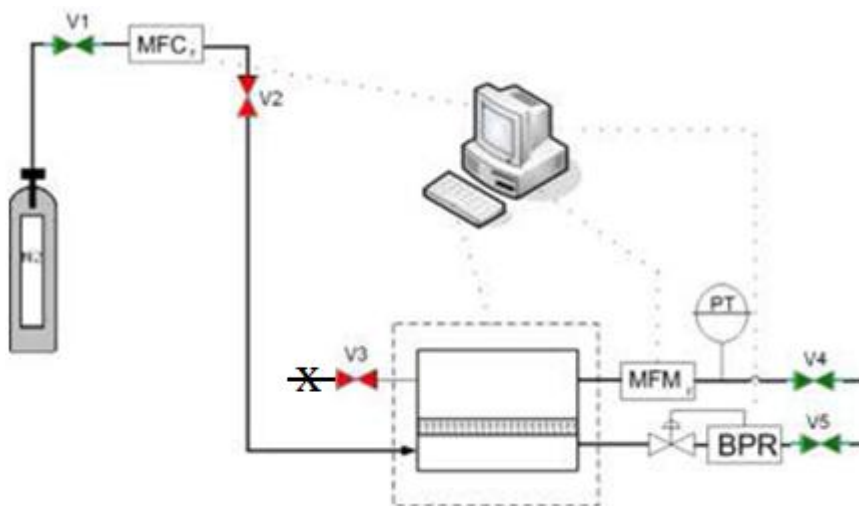


Figura V.6 - Sistema experimental utilizado para os ensaios a temperatura programada.

Praticamente todas as condições necessárias nas experiências são controladas por um computador através de software Labview (Figura V.7-b), onde são impostos os caudais e as pressões que se pretendem, controlando também as válvulas de modo a se utilizar o gás e o teste pretendido (temperatura programada e fixa). Sempre que a mudança de gás é feita é necessário aceder à janela de programação de Labview que está representada na Figura V.7-c e mudar a curva de calibração no MFM (medidor de fluxo mássico).

Após de medição dos caudais de permeado, a permeância é obtida utilizando a seguinte equação:

$$\Pi = \frac{Q_p}{S \cdot \Delta P} \quad \text{V.1}$$

onde S é a área superficial da membrana e Q_p o caudal molar do permeado.

Foi também estudada a separação de misturas binárias, utilizando-se um cromatógrafo de gás (GC) para medir as concentrações dos 2 componentes de mistura, sendo este constituído por duas colunas de separação. Quando a corrente a analisar entra na primeira coluna um dos gases é separado (CO_2), sendo os gases restantes separados na segunda coluna. A análise é feita quer para o permeado quer para o retido através de um detector de condutividade térmica. Com os dados de composição obtidos para o permeado e o para o retido é analisada a capacidade de separação da membrana.

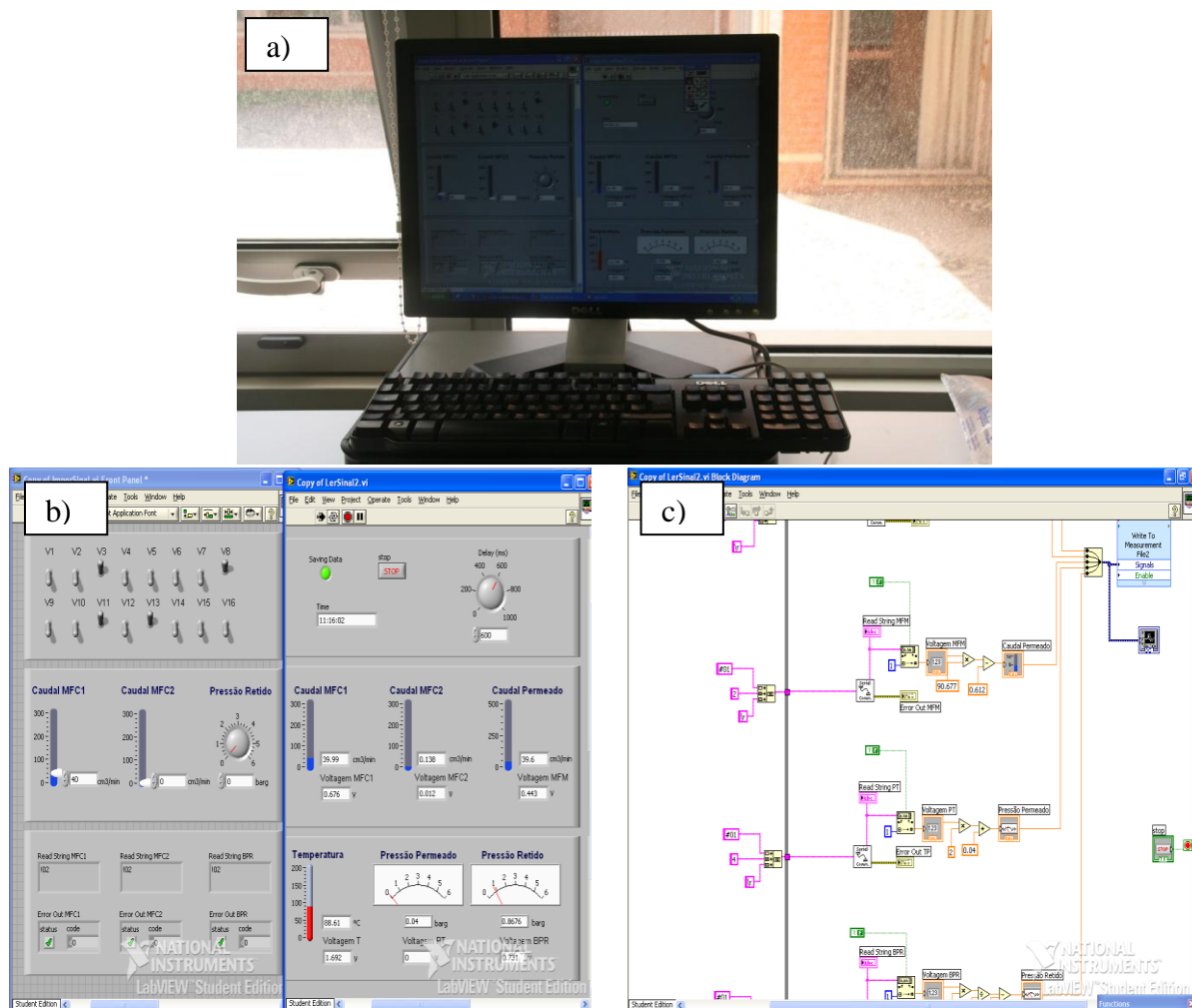


Figura V.7 – (a) computador (SA), (b) janela de controlo (LabVIEW windows), (c) janela de programação para as equações de calibração (LabVIEW windows).

VI. - Resultados

Tendo como objectivo compreender que mecanismos estão presentes na permeação de gases através da membrana de AM-3 foram realizados vários ensaios experimentais com gases puros (H_2 , N_2 , He e CO_2) a temperatura fixa (para diferentes ΔP 's) e programada (ΔP fixo).

Como primeiro teste foi estudada a permeância de N_2 nas membranas à temperatura ambiente (Tabela VI.1), com o objectivo de seleccionar as melhores para um estudo mais detalhado. Devido a se ter obtido para as membranas de AM-3-1 e AM-3-2 as permeâncias mais baixas, foram estas as utilizadas para o estudo seguinte.

Fazendo a comparação entre as permeâncias medidas antes do ciclo de aquecimento (Tabela VI.1) e depois dele (valores apresentados mais à frente), confirma-se o carácter hidrofílico das membranas estudadas.

Tabela VI.1 - Valores de permeâncias do N_2 à temperatura ambiente antes de qualquer ciclo de aquecimento para cinco membranas.

Membrana	Permeância ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{Pa.s}$)
AV-7	3.645E-08
AM-3-4	7.489E-07
AM-3-3	4.061E-06
AM-3-2	9.3877E-09
AM-3-1	2.2312E-11

VI.1 - Permeação a temperatura fixa

Realizaram-se várias experiências a temperatura fixa impondo vários caudais de alimentação e registando a diferença de pressão transmembranar lida em estado estacionário.

VI.1.1 - Membrana AM-3-2

A Figura VI.1 representa o fluxo em função da diferença de pressão, sendo o gás utilizado o He. O fluxo varia quase linearmente com ΔP para todas as temperaturas e esta linearidade pode ser consolidada pelos valores de R^2 na Tabela VI.1. Assim, segundo estes resultados, o mecanismo viscoso e o de difusão superficial (segundo um regime de Langmuir) não são visíveis, sendo assim a existência de macrodefeitos (mecanismo viscoso) é insignificativa. Devido à linearidade dos dados, a existência de mesodefeitos (mecanismo de Knudsen) é possível, mas só com ensaios a temperatura programada é que se pode discutir de forma mais precisa.

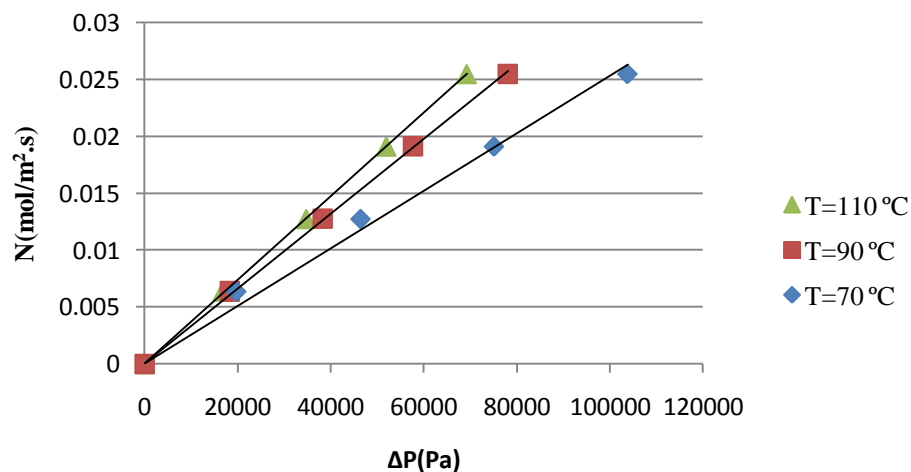


Figura VI.1 - Representação do fluxo de He em função da diferença de pressão a temperatura fixa (membrana AM-3-2).

O segundo gás utilizado foi o N_2 e os resultados obtidos estão patentes na Figura VI.2. A linearidade dos dados obtidos é também visível neste caso, sendo assim a conclusão feita para o He semelhante à do N_2 .

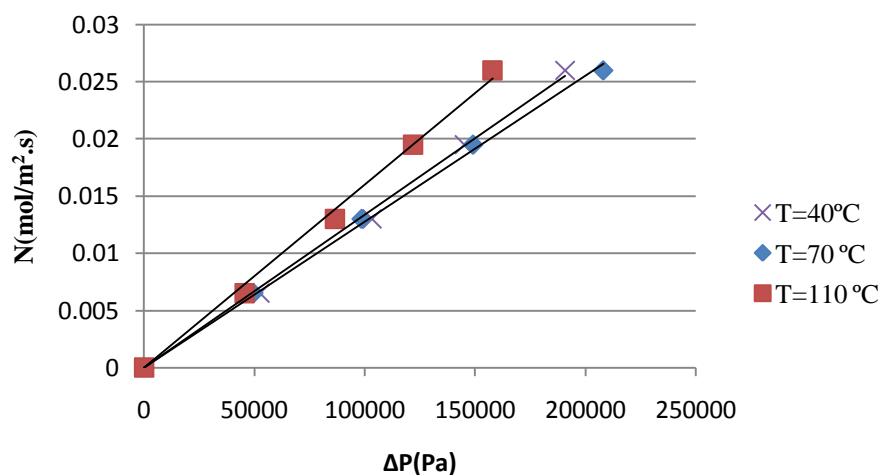


Figura VI.2 - Representação do fluxo de N₂ em função da diferença de pressão a temperatura fixa (membrana AM-3-2).

Observando os resultados da Tabela VI.1 verifica-se que a permeância do He é superior à do N₂, o que acontece devido às moléculas de N₂ terem um diâmetro molecular superior ao do He ou devido à massa molecular do N₂ ser superior.

Tabela VI.1 - Dados de permeância e de R² para diferentes gases a diferentes temperaturas para a membrana AM-3-2.

Gás	Temperatura (°C)	Permeância (mol/m ² sPa)	R ²
He	70	2.5306E-07	0.98246
He	90	3.2937E-07	0.99896
He	110	3.6785E-07	0.99990
N ₂	40	1.3363E-07	0.99434
N ₂	70	1.2763E-07	0.99648
N ₂	110	1.6011E-07	0.99127

VI.1.2 - Membrana AM-3-1

Depois da membrana AM-3-2 caracterizou-se, menos pormenorizadamente, a AM-3-1 utilizando como gás o N₂. Observando a Figura VI.3 verifica-se que o fluxo do permeado em função de ΔP é linear, como o dão a entender os valores de R² (Tabela

VI.2). Deste modo a presença do mecanismo de transporte viscoso (macrodefeitos) não é muito significativa, podendo haver, devido à linearidade, mesodefeitos. Como se vai poder observar no ensaio a temperatura programada, a existência de transporte viscoso durante a permeação é comprovada, mas é pouco significativa.

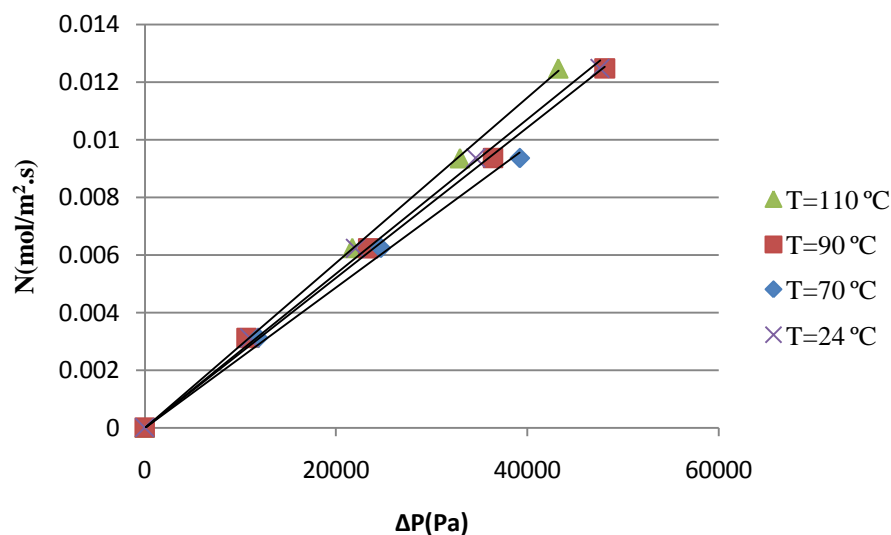


Figura VI.3 - Representação do fluxo de N₂ em função da diferença de pressão a temperatura fixa (membrana AM-3-1).

Pelo declive de cada recta representada na Figura VI.3 calculou-se as permeâncias. Pode-se concluir que os valores de permeância obtidos (Tabela VI.2) estão dentro dos valores típicos de permeância para microporos. Sendo assim, a permeação ocorre preferencialmente em microporos.

Tabela VI.2 - Dados de permeância e de R² para N₂ a diferentes temperaturas para a membrana de AM-3-1.

Gás	Temperatura (°C)	Permeância (mol/m ² sPa)	R ²
N ₂	24	2.7339E-07	0.99530
N ₂	70	2.4909E-07	0.99648
N ₂	90	2.6611E-07	0.99834
N ₂	110	2.9292E-07	0.99968

VI.2 - Permeação a temperatura programada

Para se poder identificar e tirar conclusões mais precisas acerca dos mecanismos de transporte presentes nas membranas em estudo efectuaram-se também ensaios de permeação a temperatura programada desde 24 °C até 120 °C.

VI.2.1 - Membrana de AM-3-2

Os valores medidos de permeância em função da temperatura para o He para $\Delta P=0.5$ bar e $\Delta P=1$ bar estão representados na Figura VI.4. As duas curvas têm um comportamento típico de um gás não adsorvível. A baixa temperatura, a permeância diminui o que indica a existência de defeitos. Mas a partir de um dado momento, a temperaturas mais altas, existe um acréscimo exponencial da permeância com a temperatura, que é um comportamento típico de difusão gasosa activada (microporos).

Como em temperaturas baixas a permeância variou com a diferença de pressão, como se pode observar pela separação das duas curvas, o escoamento viscoso está presente indicando a existência de macrodefeitos. Este facto é confirmado pela equação IV.2, que prevê que a permeância do mecanismo viscoso é proporcional à pressão média do gás. A temperatura mais altas o valor da permeância tende a ser o mesmo para os dois ΔP 's, o que vem confirmar a existência preferencial do mecanismo de difusão gasosa activada (microporos).

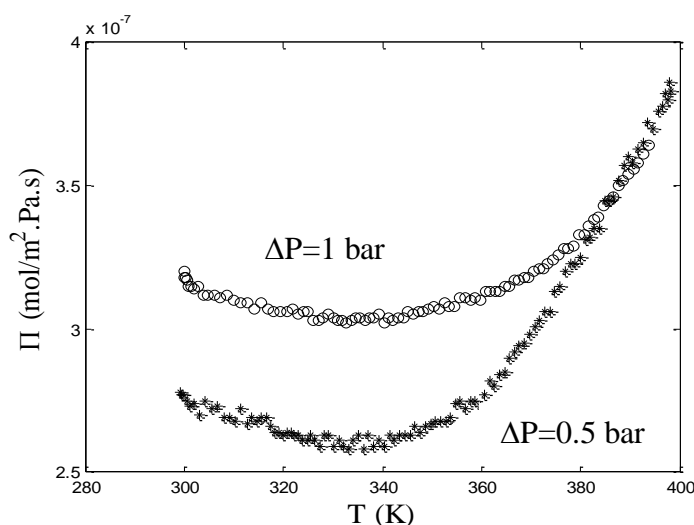


Figura VI.4 - Permeância do He na membrana AM-3-2 em função da temperatura para dois valores de ΔP .

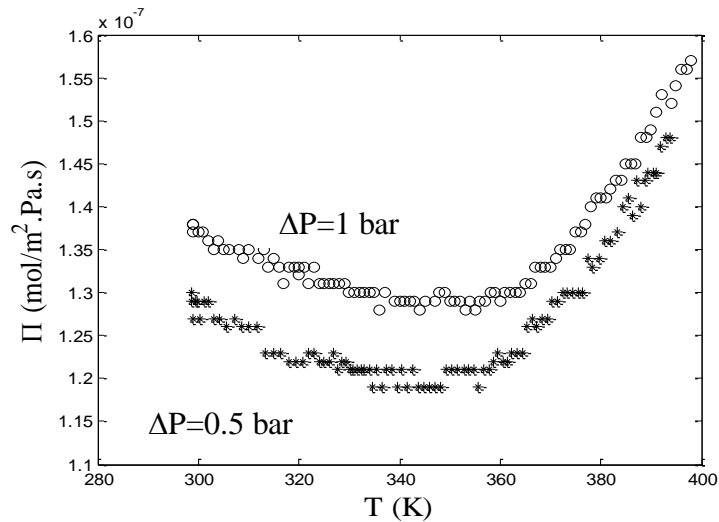


Figura VI.5 - Permeância do N_2 na membrana AM-3-2 em função da temperatura para dois valores de ΔP .

Os resultados da permeação para o CO_2 e O_2 estão representados nas Figura VI.6 e Figura VI.7, respectivamente. Os comportamentos obtidos para os dois gases são semelhantes aos observados anteriormente para N_2 e He, tirando-se desta forma conclusões análogas. No entanto, no caso do CO_2 os valores de permeâncias não são iguais a temperaturas mais elevadas para as duas diferenças de pressão. Este facto parece mostrar que o efeito do transporte viscoso prevalece até temperaturas mais altas porque a contribuição gasosa activada é menor com o CO_2 , por ser a molécula com maior tamanho (ver Tabela V.1).

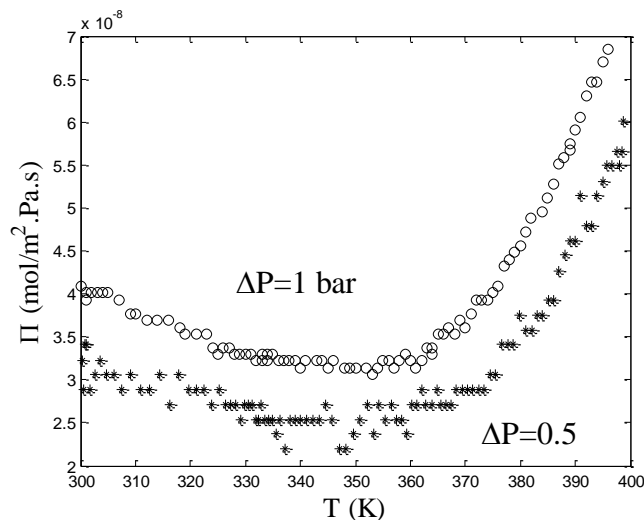


Figura VI.6 - Permeância de CO_2 na membrana AM-3-2 em função da temperatura para dois valores de ΔP .

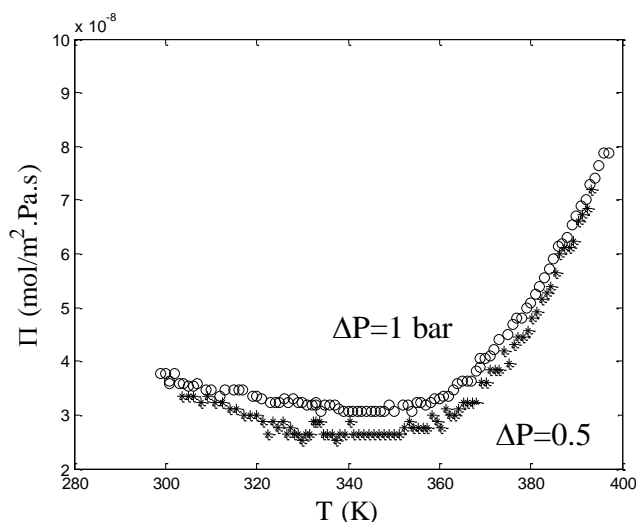


Figura VI.7 - Permeância de O_2 na membrana AM-3-2 em função da temperatura para dois valores de ΔP .

Na Figura VI.8 mostra-se uma comparação de todos os resultados anteriores para $\Delta P=0.5$ bar.

É de fácil observação que existem variações de permeância de gás para gás. Isto acontece devido às diferenças entre as massas moleculares e diâmetro. Por exemplo, devido ao hélio ser o gás com menor diâmetro e massa molecular (Tabela V.1), foi o que obteve valores de permeância superiores.

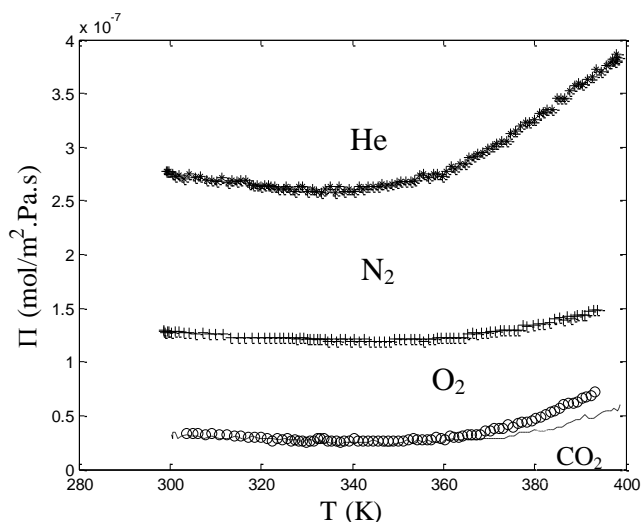


Figura VI.8 - Permeância do He, N_2 , CO_2 e O_2 na membrana AM-3-2 em função da temperatura para $\Delta P=0.5$ bar sendo (*) He, (+) N_2 , (o) O_2 e (--) CO_2 .

Para que haja uma boa separação gasosa geralmente é necessário que as permêancias sejam suficientemente distintas. Verificou-se que o N_2 tem valores de permeância bastante diferentes do CO_2 e do O_2 , logo as suas selectividades afastam-se significativamente da unidade.

De modo a antever o comportamento da membrana na separação dos gases estudados, calculou-se a selectividade de Knudsen para os pares N_2/CO_2 e N_2/O_2 , devendo os valores de selectividade ideal ser superiores aos de Knudsen (Tabela VI.3). Caso contrário, prevalece o escoamento viscoso que é não selectivo.

Como se pode observar pela Tabela VI.3, todos os valores de selectividade ideais foram superiores aos de Knudsen, podendo-se, desta forma, prever uma possível boa separação das misturas N_2/CO_2 e N_2/O_2 com a membrana AM-3-2.

Tabela VI.3 - Valores de permeância, selectividade ideal e selectividade de Knudsen para diferentes sistemas a $\Delta P=0.5$ bar.

Temperatura (°C)	Permeância CO_2	Permeância O_2	Permeância N_2
30	$\Pi = 3.23E - 8$	$\Pi = 3.36E - 8$	$\Pi = 1.27E - 7$
90	$\Pi = 2.71E - 8$	$\Pi = 3.00E - 8$	$\Pi = 1.23E - 7$
120	$\Pi = 4.79E - 8$	$\Pi = 7.20E - 8$	$\Pi = 1.48E - 7$
Temperatura (°C)	Selectividade ideal (N_2/CO_2)	Selectividade ideal (N_2/O_2)	
30	$\alpha^* = 3.93$	$\alpha^* = 3.78$	
90	$\alpha^* = 4.54$	$\alpha^* = 4.10$	
120	$\alpha^* = 3.09$	$\alpha^* = 2.06$	
	Selectividade de Knudsen (N_2/CO_2)	Selectividade de Knudsen (N_2/O_2)	
	$\alpha_{Kn} = 1.25$	$\alpha_{Kn} = 1.069$	

Uma vez que a mistura N_2/CO_2 é a que exhibe a maior selectividade ideal, foi a escolhida para estudar a separação binária.

Utilizando o GC mediu-se os valores de composição dos dois componentes (CO_2 e N_2) no permeado e no retido (Tabela VI.4) e com estes valores calculou-se a selectividade. A separação foi efectuada com $\Delta P=1$ bar, com caudais de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ de cada gás, sem gás de arrasto, e a uma temperatura de 24°C .

Obteve-se $\alpha_{N_2,CO_2}=1.17$, que mesmo sendo diferente de 1 é insignificante, havendo então uma separação não selectiva.

Tabela VI.4 - Fração molar de CO_2 e N_2 no retido e no permeado a $24^\circ C$ e valor da selectividade (α_{N_2,CO_2}), para alimentação equimolar.

	Retido (x)	Permeado (y)
CO_2	0.522	0.483
N_2	0.478	0.518
α_{N_2,CO_2}	1.17	

VI.2.2 - Membrana de AM-3-1

Tendo em conta os resultados obtidos na Figura VI.9, onde está apresentada a permeância em função da temperatura para a membrana AM-3-1 a $\Delta P=0.5$ bar e a $\Delta P=1$ bar, pode-se concluir que, tal como a membrana AM-3-2, apresenta macrodefeitos devido à detecção do mecanismo viscoso. Para esta membrana, este mecanismo é visível tanto a temperaturas altas como a baixas, devido à separação das permeâncias entre os dois ΔP 's. A temperaturas mais altas o mecanismo de difusão activada é o predominante, o que significa que a permeação dá-se preferencialmente através dos microporos.

Pode-se observar que os valores de permeância obtidos para este ensaio são semelhantes aos obtidos para os ensaios a temperatura fixa.

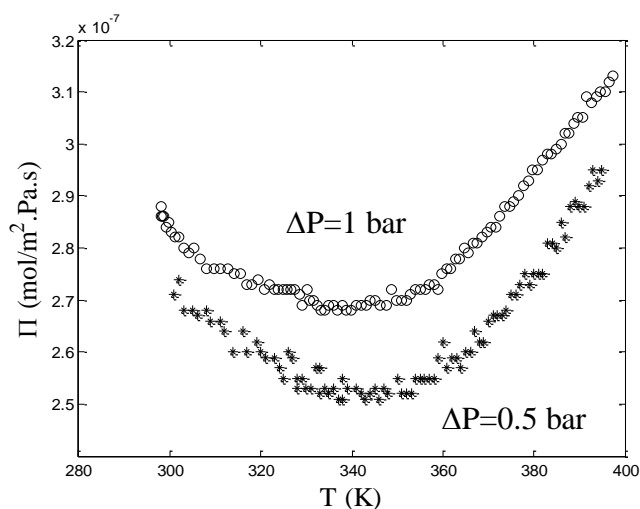


Figura VI.9 - Permeância de N_2 na membrana AM-3-1 em função da temperatura para dois valores de ΔP .

VI.3 - Resultados da Modelação

Usando as equações que representam os diversos mecanismos de transporte, ajustaram-se os dados experimentais, optimizando os seus parâmetros. As estimativas iniciais foram escolhidas por comparação com outras membranas semelhantes apresentadas na literatura.

VI.3.1 - Modelação da Membrana de AM-3-2

Os valores optimizados para esta membrana podem ser consultados na Tabela VI.5. Como se pode observar pelas Figura VI.10 a VI.13 foi feito o ajuste aos pontos experimentais de todos os gases em estudo tanto para $\Delta P=0.5$ bar como para $\Delta P=1$ bar. As curvas ajustadas compreendem os mecanismos de transporte de difusão gasosa activada, de Knudsen e viscoso. Pode-se verificar que em todos os casos se conseguem um ajuste razoável de todos os pontos experimentais.

A difusão superficial não foi adicionada devido a não se detectar durante a permeação a adsorção das moléculas estudadas, ou, a ocorrer, não ser significativa. Essa conclusão foi tirada na secção VI.2.

Tabela VI.5 - Parâmetros optimizados para os diferentes gases na membrana AM-3-2 a $\Delta P=0.5$ bar.

Mecanismos de transporte	Parâmetros optimizados	Gás	Valores optimizados
Viscoso	$\frac{\varepsilon \cdot r_p^2}{\tau \cdot l_m}$	He	2.3086e-9
		N ₂	
		CO ₂	
		O ₂	
Knudsen	$\frac{\varepsilon \cdot r_p}{\tau \cdot l_m}$	He	1.9573e-7
		N ₂	
		CO ₂	
		O ₂	
Difusão gasosa activada	$\frac{\varepsilon \cdot d}{\tau \cdot l_m \cdot Z}$	He	1.3775e-4
		N ₂	
		CO ₂	
		O ₂	
	E_{act} (kJ/mol)	He	19.140
		N ₂	16.969
		CO ₂	23.066
		O ₂	23.155

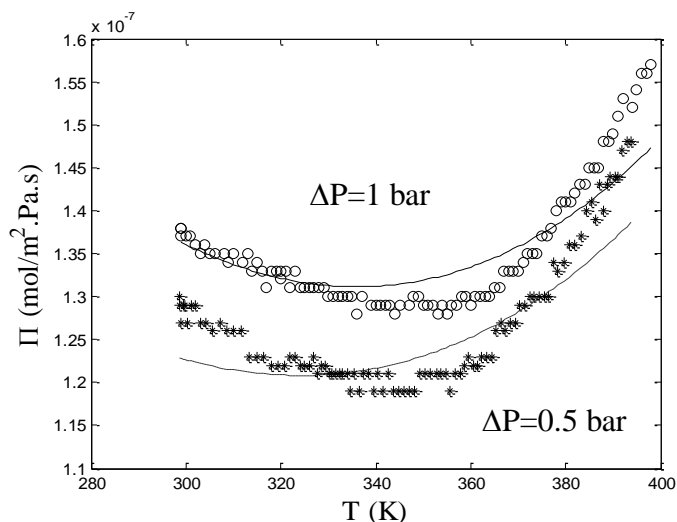


Figura VI.10 - Permeância de N_2 na membrana AM-3-2 em função da temperatura para duas diferenças de pressão. Modelação considerando os mecanismos viscoso, Knudsen e activado, $\Pi_T = \Pi_v + \Pi_K + \Pi_g$.

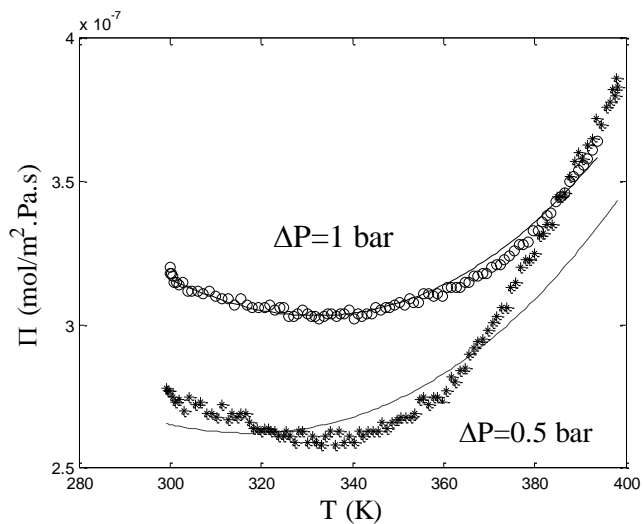


Figura VI.11 - Permeância de He na membrana AM-3-2 em função da temperatura para duas diferenças de pressão. Modelação considerando os mecanismos viscoso, Knudsen e activado, $\Pi_T = \Pi_v + \Pi_K + \Pi_g$.

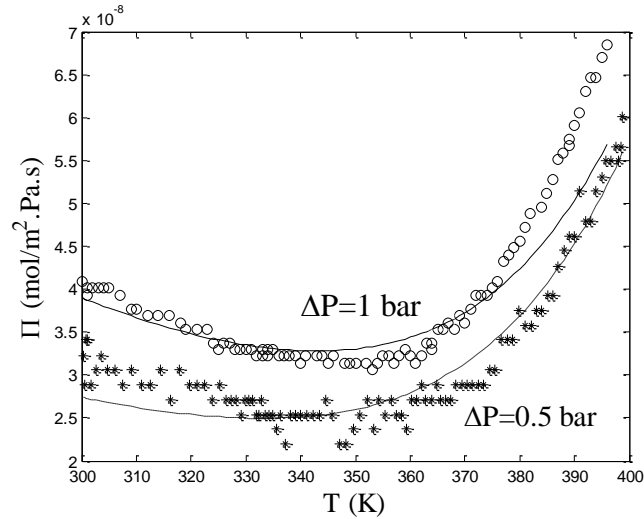


Figura VI.12 - Permeância de CO₂ na membrana AM-3-2 em função da temperatura para duas diferenças de pressão. Modelação considerando os mecanismos viscoso, Knudsen e activado, $\Pi_T = \Pi_v + \Pi_K + \Pi_g$.

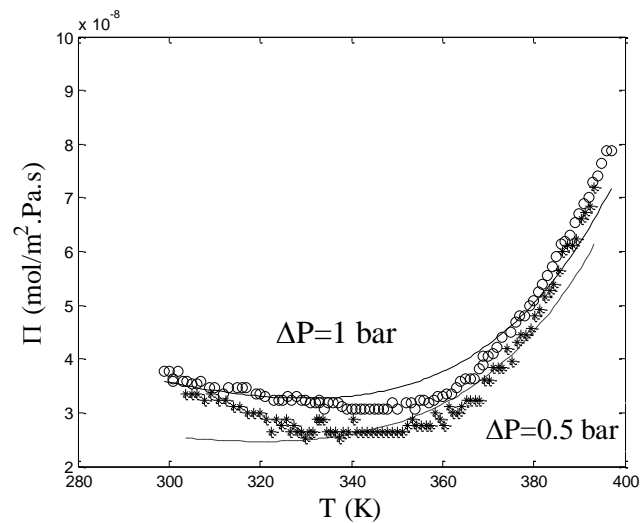


Figura VI.13 - Permeância de O₂ na membrana AM-3-2 em função da temperatura para duas diferenças de pressão. Modelação considerando os mecanismos viscoso, Knudsen e activado, $\Pi_T = \Pi_v + \Pi_K + \Pi_g$.

Tal como se viu atrás, as curvas de Π_T (contém a soma dos três mecanismos) ajustaram bem os dados experimentais. Este resultado é justificável, pois a permeação ocorre na presença de microporos (difusão gasosa activada), mesoporos (difusão de Knudsen) e macroporos (viscoso) como já foi explicado na secção VI.2. A difusão de Knudsen é bastante significativa, como se pode observar pela Figura VI.14, mas a sua

contribuição vai diminuindo com a temperatura, enquanto que o mecanismo de difusão gasosa activada vai tendo cada vez mais influência.

Na Figura VI.14 mostram-se as permeâncias experimentais e calculadas do He e N₂ na membrana AM-3-2 em função da temperatura. Estão representadas a permeância total e as individuais dos mecanismos viscoso, de Knudsen e gasoso activado.

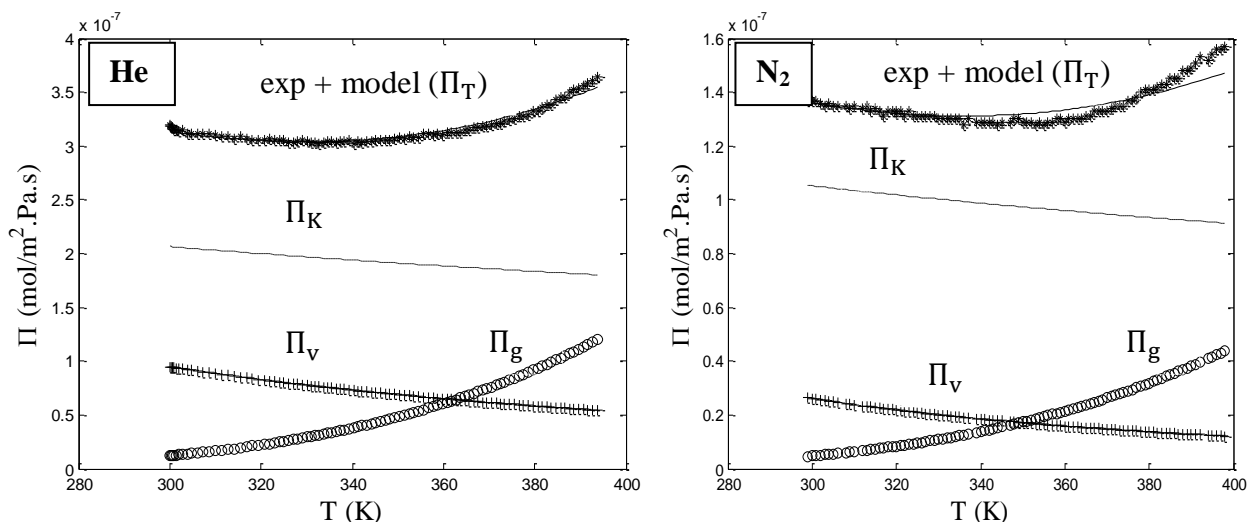


Figura VI.14 - Permeâncias de He e N₂ na membrana de AM-3-2 para $\Delta P=1$ bar. Dados experimentais e modelação da permeância total e das contribuições viscosa, Knudsen e activada.

Na Figura VI.15 mostram-se as curvas e respectivos pontos experimentais da permeância *versus* temperatura a $\Delta P=0.5$ bar dos quatro gases estudados, para se ter uma visão global dos resultados.

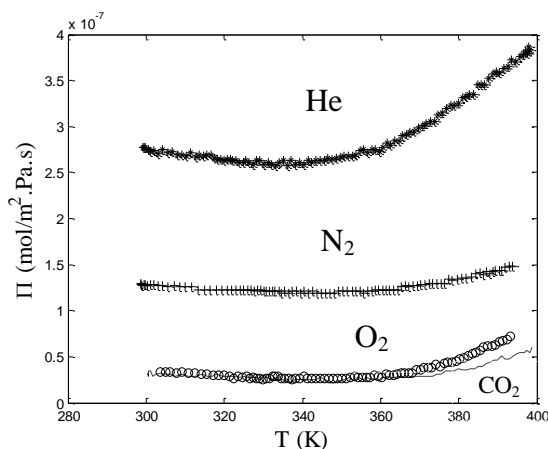


Figura VI.15 – Permeância experimental e calculada do He, N₂, O₂ e CO₂ na membrana AM-3-2 em função da temperatura para $\Delta P=0.5$ bar.

Dos ajustes efectuados tiraram-se os parâmetros do modelo que estão listados na Tabela VI.5.

O único parâmetro que difere de gás para gás é a energia de activação (E_{act}), que neste caso satisfaz a ordem $E_{act}(O_2) > E_{act}(CO_2) > E_{act}(He) > E_{act}(N_2)$. Fazendo o cálculo do coeficiente de difusão gasosa activada para cada gás, utilizando os valores representados na Tabela VI.5, conclui-se que a difusividade obedece a $D_{act,He} > D_{act,N_2} > D_{act,O_2} > D_{act,CO_2}$, o que está de acordo com os pontos experimentais (Figura VI.15).

VI.3.1 - Modelação da Membrana AM-3-1

A Figura VI.16 representa o ajuste feito aos pontos experimentais retirados dos ensaios a temperatura programada para duas diferenças de pressão (0.5 e 1 bar) no caso da membrana AM-3-1. Verifica-se que o modelo total (Π_T) ajusta bem os pontos experimentais para as duas diferenças de pressão estudadas na zona das temperaturas mais elevadas. A baixa temperatura funciona bem a 1 bar e falha a 0.5 bar.

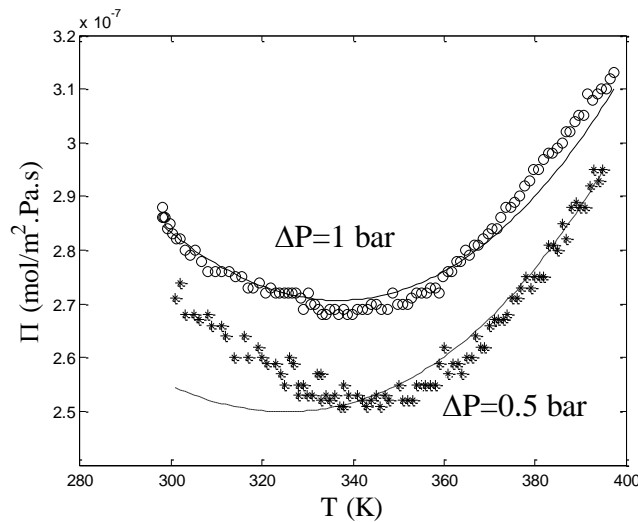


Figura VI.16 - Permeância de N_2 na membrana AM-3-1 em função da temperatura para duas diferenças de pressão. Modelação considerando os mecanismos viscoso, Knudsen e activado, $\Pi_T = \Pi_v + \Pi_K + \Pi_g$.

Na Tabela VI.6 estão apresentados os parâmetros dos três mecanismos de transporte otimizados a partir dos dados experimentais do N_2 .

Tabela VI.6 - Parâmetros otimizados para o N₂ na membrana AM-3-1 para $\Delta P=0.5$ e 1 bar.

Mecanismos de transporte	Parâmetros otimizados	Valores otimizados
Viscoso	$\frac{\varepsilon \cdot r_p^2}{\tau \cdot l_m}$	2.4192e-7
Knudsen	$\frac{\varepsilon \cdot r_p}{\tau \cdot l_m}$	1.6926e-6
Difusão gasosa activada	$\frac{\varepsilon \cdot d}{\tau \cdot Z \cdot l_m}$	9.4415e-4
	E_{act} (kJ/mol)	24.3250

VII. - Conclusões

Este trabalho consistiu na caracterização de novas membranas de titanossilicato AM-3 por ensaios de permeabilidade, de forma a aferir a sua qualidade. Também se estudou muito sumariamente uma membrana de AV-7.

Efectuaram-se várias experiências de permeação, tanto a temperatura programada ($\Delta P=0.5$ bar e $\Delta P=1$ bar) como a temperatura fixa (ΔP variável), para diferentes gases puros: He, N₂, CO₂ e O₂. As membranas são tubulares, microporosas e foram sintetizadas na Universidade de Aveiro pelo método de *seeding*. Foram também modelados os dados experimentais de forma a identificar a contribuição dos vários mecanismos de transporte.

Antes de se registarem valores de permeação fez-se um ciclo de aquecimento com cada membrana estudada, no sentido de eliminar a humidade presente nos poros. Os valores de permeância obtidos depois do ciclo de aquecimento são mais altos que os registados anteriormente, sendo visível desta forma o carácter hidrofílico das membranas estudadas.

Dos resultados obtidos com os testes de permeação a temperatura fixa com o He e N₂ na membrana AM-3-2 conclui-se que o mecanismo de transporte viscoso e a difusão superficial (no regime de Langmuir) não estão presentes de forma muito significativa durante a permeação devido à linearidade dos fluxos medidos com a pressão. Sendo assim, ao não se observar um escoamento viscoso predominante, a existência de macrodefeitos não é significativa. No entanto estes resultados não põem de parte a possibilidade de haver mesodefeitos, como se concluiu depois com os ensaios a temperatura programada e com a modelação. Os dados forneceram valores de permeância que estão dentro dos valores típicos aceitáveis para membranas microporosas (na ordem de 10^{-7} mol/m².s.Pa).

Para melhor compreender que mecanismos estão presentes na permeação, foram efectuados ensaios a temperatura programada com a membrana AM-3-2, e o comportamento da permeação foi semelhante para todos os gases (He, N₂, CO₂ e O₂). Estes evidenciaram um padrão típico de gás não adsorvível. As curvas indicam a existência de macrodefeitos, devido ao transporte viscoso a baixas temperaturas. A temperaturas mais elevadas apresentam um comportamento claramente activado, indicando a presença de microporos.

No cômputo geral, pode-se concluir que a membrana AM-3-2 é uma boa membrana. Tanto pelos valores de permeância estarem dentro dos limites típicos para microporos, como pelas curvas obtidas nos indicarem que o principal mecanismo é o de difusão gasosa activada a temperaturas crescentes.

No caso da membrana AM-3-1, os resultados obtidos indicam que é uma boa membrana: possui valores típicos de permeâncias e apresenta um bom comportamento activado a temperatura programada, o que indica a existência predominante de microporos, muito embora denuncie também algum fluxo viscoso.

De modo a esclarecer e quantificar os mecanismos que contribuem para a permeação, ajustou-se aos dados experimentais os vários modelos de transporte e verificou-se que a soma dos mecanismos intervenientes (difusão gasosa activada, difusão de Knudsen, escoamento viscoso) origina bons resultados. A difusão superficial não foi adicionada, devido a não ser observável a sua presença no andamento das curvas experimentais.

Em relação à separação da mistura N_2/CO_2 o valor de selectividade obtido foi de 1.17, que é baixo para assegurar uma boa separação. Esta deficiência não pôde ser resolvida durante o período de tempo desta dissertação.

BIBLIOGRAFIA

1. J. K. Mitchell, *Am.J. Med.*, 1830. **7**: p. 36.
2. J. Sanches, *Separation de Gaz et Catalyse Par Membranes, apontamentos das aulas*, in *Institut Européen des Membranes* 2010: Montpellier.
3. T. Graham, *Phil. Mag.*, 1866. **2**: p. 101 and 107.
4. W. J. Koros, *Membranes : learning a lesson from nature*. American Institute of Chemical Engineers, 1995. **91**: p. 68-81.
5. A. Tavoraro and E. Drioli, *Zeolite Membranes*. Advanced Materials, 1999. **11**(12): p. 975-996.
6. P. F. Lito, A. L. Magalhães, C. M. Silva, et al., *Permeation of Adsorbable and Non-Adsorbable Gases in Microporous Zeolite Membranes*. Journal of Chemical Education, 2009. **86**(8): p. 976.
7. M. Mulder, *"Basic Principles of Membrane Techonlogy"*. 2th ed. 1997, Dordrecht: Kluwer Academic publishe.
8. S. M. B. Barros, *Caracterização de Membranas Microporosas de Titanossilicatos por Permeação de um Gás Puro, Tese de Mestrado*, in *Departamento de Química*. 2008, Universidade Aveiro: Aveiro.
9. L. C. A.J. Burggraaf, *"Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology"*. 4th ed. 1996, Amsterdam: Elsevier, Membrane Science and Tecnology Series.
10. M. P. Bernal, *Nuevos Métodos de Preparation y Caracterización de Membranas Zeolíticas Tipo MFI. Aplicación a procesos de Separación y Reacción/Sparación*, Tese de doutoramento, in *Departamento de Engenharia Química e de Tecnologias de Meio Ambiente* 2002, Universidade de Sagaroça, Espanha.
11. Y. S. Lin, I. Kumakiri, B. N. Nair, et al., *Microporous Inorganic Membranes. Separation and Purification Methods*, 2002. **31**(2): p. 229 - 379.
12. A. J. d. F. Ferreira, *Síntese e Caracterização de Titanossilicatos Microporosos*, Tese de Doutoramento, in *Departamento de Química*. 1997, Universidade de Aveiro: Aveiro. p. 41,42,207-217.
13. V. Nemanova, *Measurement of adsorption and transport parameters of hydrocarbon isomers in MFI-membranes*, Tese de Mestrado, in *Departamento de Engenharia Química e de Geociências*. 2004, Lulea University of Technology.
14. D. A. Young, *US Patent 3,329,480*. 1967.

Bibliografia

15. N. A. Turta, P. De Luca, N. Bilba, et al., *Synthesis of titanosilicate ETS-10 in presence of cetyltrimethylammonium bromide*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **112**(1-3): p. 425-431.
16. J. Rocha and Michael W. Anderson, *Microporous Titanosilicates and other Novel Mixed Octahedral-Tetrahedral Framework Oxides*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2000. **2000**(5): p. 801-818.
17. Z. Lin, J. Rocha, A. Navajas, et al., *Synthesis and characterisation of titanosilicate ETS-10 membranes*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **67**(1): p. 79-86.
18. A. Philippou and M. W. Anderson, *Aldol-Type Reactions over Basic Microporous Titanosilicate ETS-10 Type Catalysts*. Journal of Catalysis, 2000. **189**(2): p. 395-400.
19. F. Jareman, *Properties and Modeling of MFI membranes*, Tese de Doutorado. 2004, Universidade de Tecnologia de Lulea, Suécia.
20. J. Coronas and J. Santamaría, *Separations Using Zeolite Membranes*. Separation and Purification Methods, 1999. **28**(2): p. 127 - 177.
21. J. O. Wilkes, *"Fluid Mechanics for Chemical Engineers"*. 3th ed. 1999, Nova Jersey: Prencipe Hall.
22. J. M. P. Robert C. Reid, Bruce E. Poling, *"The properties of Gases e Liquids"*. 4th ed. 1987, New York: MacGraw-Hill.
23. A. W. Verkerk, *Application of silica membranes in separations and hybrid reactor systems*, Tese de Doutorado. 2003, Technische Universiteit Eindhoven.
24. G. R. Gavalas, *Diffusion in Microporous Membranes: Measurements and Modeling*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(16): p. 5797-5811.
25. P. J. Batista, *Introdução à química de estado sólido, apontamentos*, in *Instituto de Química* Universidade de Brasília.
26. I. Langmuir, *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and Platinum*. J. Am. Chem. Soc., 1918. **40**: p. 1361.
27. J. M. van de Graaf, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, *Permeation of weakly adsorbing components through a silicalite-1 membrane*. Chemical Engineering Science, 1999. **54**(8): p. 1081-1092.

Anexo - I

Recomendações em relação ao trabalho experimental:

- A maior parte dos o-rings não podem ser utilizada a temperatura elevadas. Devem ser substituídos regularmente, devido aos ciclos de aquecimento/arrefecimento os danificarem.

- Apertar sempre o módulo de membranas no fim de cada aquecimento, devido ao aparecimento de folgas na sequência das variações de temperatura provocadas com os ciclos de aquecimento e arrefecimento;

- Se os valores iniciais de permeância não coincidirem com os finais depois do arrefecimento, há uma grande possibilidade de ainda existir humidade na membrana a bloquear os poros ou terem surgido fugas no módulo;

Anexo - II

Instalação experimental

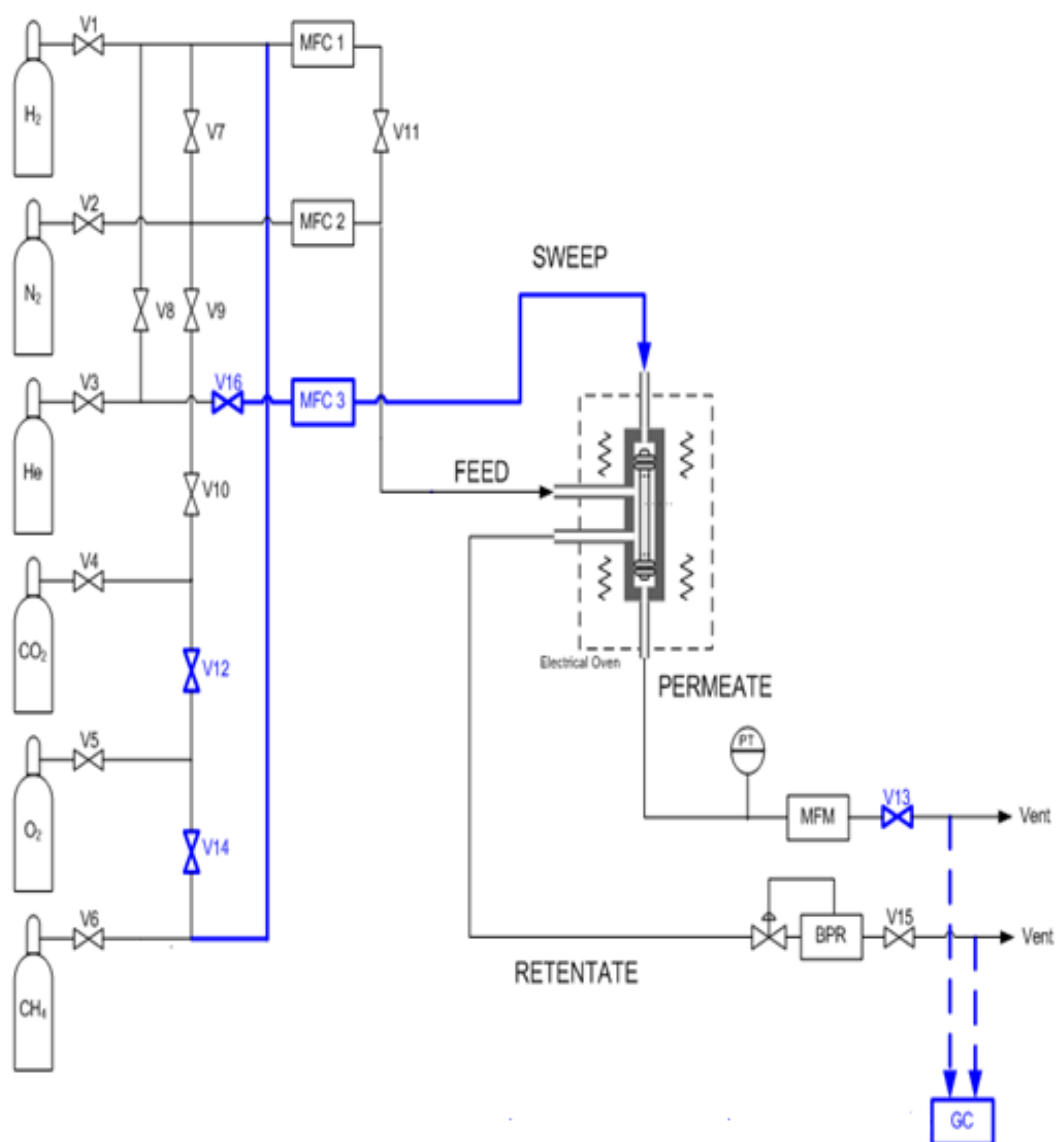


Figura A.1 – Diagrama da instalação geral completa.

Anexo - III

Código do programa desenvolvido neste trabalho em Matlab R2009b

```
function AM-3-2 () %%%representação gráfica da permeância com a
temperatura para todos os gases,
%%e o ajuste dos modelos aos pontos experimentais

close all
clc

global r m m2 m3 m4 ndga nvis nknu

%%%%%%%% para 0.5 bar %%%%%%%%%%%%%%
%%% He

dados2=importdata('AM-3-19_He_K.txt','\t',10)
permeancia.valores2=dados2.data(:,14)
permeancia.texto2=dados2.colheaders(1,14)
temperatura.valores2=dados2.data(:,15)
temperatura.texto2=dados2.colheaders(1,15)

t2 =temperatura.valores2
perm2 = permeancia.valores2
ndata = length(t2);

%%% N2

dados22=importdata('AM-3-19_N2_K2.txt','\t',10)
permeancia.valores22=dados22.data(:,14)
permeancia.texto22=dados22.colheaders(1,14)
temperatura.valores22=dados22.data(:,15)
temperatura.texto22=dados22.colheaders(1,15)

t22 =temperatura.valores22
perm22 = permeancia.valores22
ndata22 = length(t22);

%%% CO2

dados222=importdata('AM-3-19_co2.txt','\t',10)
permeancia.valores222=dados222.data(:,14)
permeancia.texto222=dados222.colheaders(1,14)
temperatura.valores222=dados222.data(:,15)
temperatura.texto222=dados222.colheaders(1,15)

t222=temperatura.valores222
perm222= permeancia.valores222
ndata222 = length(t222);

%%%o2
dados2222=importdata('AM-3-19_O2.txt','\t',10)
permeancia.valores2222=dados2222.data(:,14)
```

Anexos

```
permeancia.texto2222=dados2222.colheaders(1,14)
temperatura.valores2222=dados2222.data(:,15)
temperatura.texto2222=dados2222.colheaders(1,15)

t2222=temperatura.valores2222
perm2222= permeancia.valores2222
ndata2222=length(t2222);
%%%%%% variaveis %%%%%%%%%%%%%%%

r = 8.31; % (J/mol.K)
m = 0.00400; % (kg/mol)
m2=0.02801; % (kg/mol)
m4=0.03199; % (kg/mol)
m3=0.04401; % (kg/mol)

nknu = sqrt(2e-7);
nvis = sqrt(1e-9);
ndga = [sqrt(1.8e-4) sqrt(18000) sqrt(20000) sqrt(24000) sqrt(28000)];
z0 = [nknu nvis ndga];

p2= 4.640e4;
p22=4.692e4;
p222=4.415E4;
p2222=4.653E4;

%%%%%%%% Função de otimização %%%%%%%%%%%%%%%

options=optimset('maxfunvals',50000000);

z=fminsearch(@ (z) fobj1(z,t2,p2,perm2,ndata22,t22,p22,perm22,ndata,ndat
a222,t222,p222,perm222,ndata2222,t2222,p2222,perm2222),z0,options);

% valores otimizados
%%%He
knu = z(1)*z(1)
vis = z(2)*z(2)
dga = [z(3)*z(3) z(4)*z(4) z(5)*z(5) z(6)*z(6) z(7)*z(7)]
dga1= z(3)*z(3)
dga2=z(4)*z(4)

dga3 = z(5)*z(5)
dga4 = z(6)*z(6)
dga5 =z(7)*z(7)

%%%He
for i = 1:1:ndata
omg2(i)=1.16145*(1.2593*t2(i)/5.19)^(-0.14875)+0.52487*(exp(-
0.7732)*t2(i)/5.19)+2.16178*exp(-2.43787*(t2(i)/5.19));
visc2(i)=3.127*(4.003*t2(i))^2/omg2(i)*10^(-7);
permknu2(i) = (2/3*knu(1))*((8/(pi*r*t2(i)*m))^(1/2));
permvis2(i) = ((vis(1)*p2)/(r*t2(i)*8*visc2(i)));
permdga2(i) = (dga(1)*(8/(pi*r*t2(i)*m))^(1/2))*(exp(-
dga(2)/(r*t2(i))));
total2(i) = permknu2(i)+permvis2(i)+permdga2(i);
end
```

```

%%N2
for i = 1:1:ndata22
omg22(i)=1.16145*(1.2593*t22(i)/126.2)^(-0.14875)+0.52487*(exp(-
0.7732)*t22(i)/126.2)+2.16178*exp(-2.43787*(t22(i)/126.2));
visc22(i)=2.01147*(4.003*t22(i))^2/omg22(i)*10^(-7);
permknu22(i) = (2/3*knu(1))*(8/(pi*r*t22(i)*m2))^(1/2));
permvis22(i) = ((vis(1)*p22)/(r*t22(i)*8*visc22(i)));
permdga22(i) = (dga(1)*(8/(pi*r*t22(i)*m2))^(1/2))*(exp(-
dga(3)/(r*t22(i))));
total22(i) = permknu22(i)+permvis22(i)+permdga22(i);
end

%%CO2
for i = 1:1:ndata222
omg222(i)=1.16145*(1.2593*t222(i)/304.1)^(-0.14875)+0.52487*(exp(-
0.7732)*t222(i)/304.1)+2.16178*exp(-2.43787*(t222(i)/304.1));
visc222(i)=1.8441*(44.01*t222(i))^2/omg222(i)*10^(-7);
permknu222(i) = (2/3*knu(1))*(8/(pi*r*t222(i)*m3))^(1/2));
permvis222(i) = ((vis(1)*p222)/(r*t222(i)*8*visc222(i)));
permdga222(i) = (dga(1)*(8/(pi*r*t222(i)*m3))^(1/2))*(exp(-
dga(4)/(r*t222(i))));
total222(i) = permknu222(i)+permvis222(i)+permdga222(i);
end

%%O2
for i = 1:1:ndata2222
omg2222(i)=1.16145*(1.2593*t2222(i)/154.6)^(-0.14875)+0.52487*(exp(-
0.7732)*t2222(i)/154.6)+2.16178*exp(-2.43787*(t2222(i)/154.6));
visc2222(i)=2.3104*(31.999*t2222(i))^2/omg2222(i)*10^(-7);
permknu2222(i) = (2/3*knu(1))*(8/(pi*r*t2222(i)*m4))^(1/2));
permvis2222(i) = ((vis(1)*p2222)/(r*t2222(i)*8*visc2222(i)));
permdga2222(i) = (dga(1)*(8/(pi*r*t2222(i)*m4))^(1/2))*(exp(-
dga(5)/(r*t2222(i))));
total2222(i) = permknu2222(i)+permvis2222(i)+permdga2222(i);
end

%%%%%%%%%% Gerar gráfico 0.5 %%%%%%%%%%%

plot(t2,perm2,'*k',t2,total2,'--k',t22,perm22,'ok',t22,total22,'--
k',t222,perm222,'+k',t222,total222,'--
k',t2222,perm2222,'.k',t2222,total2222,'--k')
xlabel ('T (K)', 'FontSize',16, 'FontName', 'Times New Roman');
ylabel ('Viscosidade (Pa.s)', 'FontSize',16, 'FontName', 'Times New
Roman');

%%%%%%%%%%

function f=fobj1(z,t2,p2,perm2,ndata22,t22,p22,perm22,ndata,ndata222,t2
22,p222,perm222,ndata2222,t2222,p2222,perm2222)
global r m m2 m3 m4

soma2=0;
soma22=0;
soma222=0;
soma2222=0;

knu = z(1)*z(1)
vis = z(2)*z(2)
dga = [z(3)*z(3) z(4)*z(4) z(5)*z(5) z(6)*z(6) z(7)*z(7)]

```

Anexos

```
dga1= z(3)*z(3)
dga2=z(4)*z(4)

dga3 = z(5)*z(5)
dga4 = z(6)*z(6)
dga5 =z(6)*z(6)
dga6 = z(7)*z(7)

for i = 1:1:ndata

    omg2(i)=1.16145*(1.2593*t2(i)/5.19)^(-0.14875)+0.52487*(exp(-
0.7732)*t2(i)/5.19)+2.16178*exp(-2.43787*(t2(i)/5.19));
    visc2(i)=3.127*(4.003*t2(i))^2/omg2(i)*10^(-7);
    permknu2(i) = (2/3*knu(1))*(8/(pi*r*t2(i)*m))^(1/2));
    permvis2(i) =((vis(1)*p2)/(r*t2(i)*8*visc2(i)));
    permdga2(i) = (dga(1)*(8/(pi*r*t2(i)*m))^(1/2))*(exp(-
dga(2)/(r*t2(i))));
    total2(i) = permdga2(i)+permknu2(i)+permvis2(i);
    soma2=soma2+abs((total2(i)-perm2(i))/perm2(i));
end

for i = 1:1:ndata22
    omg22(i)=1.16145*(1.2593*t22(i)/126.2)^(-
0.14875)+0.52487*(exp(-0.7732)*t22(i)/126.2)+2.16178*exp(-
2.43787*(t22(i)/126.2));
    visc22(i)=2.01147*(4.003*t22(i))^2/omg22(i)*10^(-7);
    permknu22(i) =(2*knu(1))/3*(8/(pi*r*t22(i)*m2))^(1/2));
    permvis22(i) =((vis(1)*p22)/(r*t22(i)*8*visc22(i)));
    permdga22(i) = (dga(1)*(8/(pi*r*t22(i)*m2))^(1/2))*(exp(-
dga(3)/(r*t22(i))));
    total22(i) = permdga22(i)+permknu22(i)+permvis22(i);

    soma22=soma22+abs((total22(i)-perm22(i))/perm22(i));
end
for i = 1:1:ndata222

    omg222(i)=1.16145*(1.2593*t222(i)/304.1)^(-
0.14875)+0.52487*(exp(-0.7732)*t222(i)/304.1)+2.16178*exp(-
2.43787*(t222(i)/304.1));
    visc222(i)=1.8441*(44.01*t222(i))^2/omg2(i)*10^(-7);
    permknu222(i) =(2*knu(1))/3*(8/(pi*r*t222(i)*m3))^(1/2));
    permvis222(i) =((vis(1)*p222)/(r*t222(i)*8*visc222(i)));
    permdga222(i) = (dga(1)*(8/(pi*r*t222(i)*m3))^(1/2))*(exp(-
dga(4)/(r*t222(i))));
    total222(i) =
permdga222(i)+permknu222(i)+permvis222(i);%+permdifs1(i);

    soma222=soma222+abs((total222(i)-perm222(i))/perm222(i));

end
for i = 1:1:ndata2222

    omg2222(i)=1.16145*(1.2593*t2222(i)/154.6)^(-
0.14875)+0.52487*(exp(-0.7732)*t2222(i)/154.6)+2.16178*exp(-
2.43787*(t2222(i)/154.6));
    visc2222(i)=2.3104*(31.999*t2222(i))^2/omg2222(i)*10^(-7);
    permknu2222(i) =(2*knu(1))/3*(8/(pi*r*t2222(i)*m4))^(1/2));
    permvis2222(i) =((vis(1)*p2222)/(r*t2222(i)*8*visc2222(i)));
    permdga2222(i) = (dga(1)*(8/(pi*r*t2222(i)*m4))^(1/2))*(exp(-
dga(5)/(r*t2222(i))));
```

```
total2222(i) = permdga2222(i)+permknu2222(i)+permvis2222(i);  
soma2222=soma2222+abs((total2222(i)-perm2222(i))/perm2222(i));  
end  
fs=ndata22+ndata222+ndata2222+ndata;  
f=(soma2222+soma222+soma22+soma2)/fs;
```